ZUR AUTOXIDATION VON KOBALT(II)-CHELATEN DREIZAEHNIGER AMINE

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Karl-Heinz Gerber

aus Oberlangenegg / BE

1971

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0061

ZUR AUTOXIDATION VON KOBALT(II)-CHELATEN DREIZAEHNIGER AMINE

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

Karl-Heinz Gerber

aus Oberlangenegg / BE

1971

Genehmigt von der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

auf Antrag der Herren

Prof. Dr. S.Fallab

PD Dr. A.Zuberbühler

UNIV. LEIDEN BIBL.

Basel, den 29.Juni 1971

Dekan

Prof. Dr. H.P.Laubscher

Meinen Eltern

INHALTSUEBERSICHT

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Synthetischer Teil	8
3.	Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Co(II)-Komplexe	14
4.	Reaktivität der Co(II)-Komplexe gegenüber O_2	28
4.1.	Experimentelles, Methode	
4.2.	PEN (= N-(2-picolyl)-aethylendiamin)	31
4.3.	BPA (= Di-(2-picolyl)-amin)	50
4.4.	APEN (= [2-(2-pyridyl)-aethyl]-aethylendiamin)	61
4.5.	APA (= Di-[2-(2-pyridyl)-aethyl)-amin)	67
4.6.	DIEN (= Diaethylentriamin)	70
5.	Diskussion	74
5.1.	Reaktionsfolgen	
5.2.	Reaktivität der Co(II)-Komplexe gegenüber O_2	79
5.3.	Zur Stabilität und Struktur der Sauerstoff-addukte	86
6.	Zusammenfassung	90
7.	Literaturverzeichnis	91
8.	Curriculum vitae	93

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1.1. Einleitung

Schon lange ist bekannt, dass wässrige ammoniakalische Lösungen, welche Kobalt(II)-Salze enthalten, mit Luftsauerstoff zu reagieren vermögen [1][2][3]. Dasselbe stellt man auch fest bei Chelaten von Polyaminen, z.B. Aethylendiamin oder Diaethylentriamin, und Schiffschen Basen, wovon Salcomin am besten untersucht ist [4][5]. In neuerer Zeit wurden die Untersuchungen auch auf Komplexe ausgedehnt, welche nebst Stickstoff- auch Sauerstoffdonatoren enthalten, wie z.B. Aminocarbonsäuren und Peptide. Diese Untersuchungen wurden besonders im Hinblick auf ein interessantes, ungelöstes Problem der Biochemie durchgeführt; man hofft, anhand von Modellkomplexen Aufschluss darüber zu erhalten, warum die Atmungspigmente durch Sauerstoff nicht irreversibel oxidiert werden.

Man findet ein weites Spektrum von Reaktionsmöglichkeiten des Sauerstoffes mit Metallkomplexen: Metallion oder Ligand können rasch und irreversibel oxidiert werden, oder aber es tritt vor der Weiteroxidation ein stabiles Zwischenprodukt auf, in welchem der Sauerstoff reversibel oder irreversibel an den Metallkomplex angelagert ist.

An folgenden Iridiumkomplexen, welche Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 zu binden vermögen, soll aufgezeigt werden, welche Faktoren die Stabilität eines Sauerstoffadduktes beeinflussen können [6]: Der Komplex $[Ir(Cl)(CO)(P(C_2H_5)_3)_2]$ nimmt in Benzol reversibel Sauerstoff auf und bildet ein isolierbares 1:1-Addukt. Ersetzt man Cl^- durch J^-, so kann

der Sauerstoff nicht mehr freigesetzt werden. Eine Stabilisierung tritt auch bei Ersatz des Cl^- durch einen Phosphinliganden in folgendem Komplex auf:

$$Ir[P(C_6H_5)_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}P(C_6H_5)_2]_2^+$$

Aehnlich verhält sich der Kobalt-Komplex:

$$Co[P(C_6H_5)_2\text{-}(CH_2)_2\text{-}P(C_6H_5)_2]_2^+$$

Auch die Phosphin-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin binden Sauerstoff irreversibel fest.

Bei allen oben aufgezählten Komplexen fällt auf, dass die Liganden ausser Cl^- zu den typisch weichen Lewis-Basen [7] gehören. Ihre Weichheit beruht auf der Tatsache, dass sie Elektronen in niedrigliegende, unbesetzte π-Orbitale aufnehmen können. Das Sauerstoffmolekül ist infolge seiner π-Akzeptoreigenschaften ebenfalls als weich zu bezeichnen; es ist ein "non innocent ligand" [8]. Wie Jörgensen dargelegt hat [9], ist ein Komplex umso stabiler, je ähnlicher sich die Liganden sind. Im Fall der Iridiumkomplexe treffen diese Ueberlegungen in hervorragender Weise zu: je mehr weiche Liganden gebunden sind, desto stabiler ist das Sauerstoffaddukt (stabil in dem Sinne, dass der Sauerstoff irreversibel fest gebunden ist); hingegen findet in Wasser als Lösungsmittel sofortige Oxidation statt.

Reversible Oxigenierung findet man vor allem bei den Elementen der VIII. Nebengruppe [10]. Hinweise für die Reversibilität existieren auch für Mn [11] und Re [10] in der VII. Nebengruppe, sowie für Cu [11][12] in der I. Nebengruppe. Allen diesen Metallkomplexen ist die niedrige Oxidationsstufe des Metalles gemeinsam.

Im folgenden sollen nun die Eigenschaften der Kobalt-Sauerstoffträger kurz gestreift werden: In den meisten bis jetzt untersuchten Kobalt(II)-Chelaten von Polyaminen [13][14][18], Peptiden und Amiden [14][15][16][17] und Aminocarbonsäuren [19] wird ein Mol Sauerstoff pro zwei Mol Metall gebunden. Eine Ausnahme bilden verschiedene Modifikationen des Bis(salicyliden)-äthylendiamin-kobalt(II), welche zusätzlich im festen Zustand Kobalt und Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 und 3 : 1 enthalten können [6].

Man darf aufgrund kinetischer Ueberlegungen folgendes Reaktionsschema aufstellen:

$$\underset{A}{2\ L_6Co^{II}} + O_2 \rightleftharpoons \underset{B}{L_5CoO_2CoL_5} \longrightarrow \underset{C}{ZP} \xrightarrow{H^+} \underset{D}{2\ Co^{III}} + H_2O_2$$

Die Liganden L sind Stickstoff- oder Sauerstoffdonoren, wobei im Minimum 3 Stickstoffatome koordiniert sein müssen, damit der Komplex mit molekularem Sauerstoff reagiert. Die Sauerstoffliganden können vom als Lösungsmittel verwendeten Wasser oder von Carboxylgruppen stammen. In Kobalt(II)-Peptiden ist die Amidgruppierung bei tiefem pH über das Sauerstoffatom koordiniert. Erhöht man den pH, so kann in einzelnen Fällen ein Amidproton abgespalten werden, und die Bindung erfolgt dann über den Amidstickstoff [16]. Dipeptide können somit erst bei höherem pH mit Sauerstoff reagieren, da nun genügend Stickstoffliganden koordiniert sind.

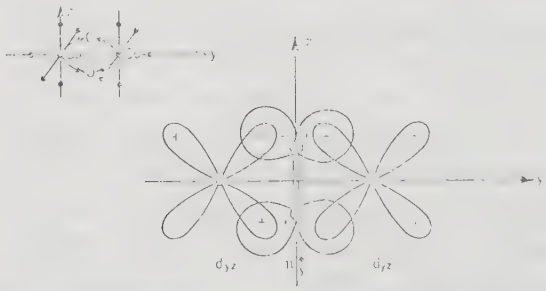
2 Mol Kobalt(II)-Komplex A reagieren rasch mit einem Mol Sauerstoff zu einemreversiblen Addukt (B). Die Reversibilität ist allerdings nur feststellbar, wenn (B) genügend lange stabil ist, d.h. nicht irreversibel über die Zwischen produkte (C) zu den Co(III)-Komplexen und

H_2O_2 weiterreagiert. Das Addukt (B) kann zusätzlich verbrückt sein über eine Hydroxo- bzw. eine Iminogruppe [20] [21].

Ueber die Zwischenprodukte (C) herrscht noch völlige Unklarheit. (C) kann z.B. ein Kobalt(III)-Peroxokomplex sein, der aus (B) durch intramolekulare Redoxreaktion und / oder Umlagerung des Sauerstoffs oder der Aminliganden entsteht [23].

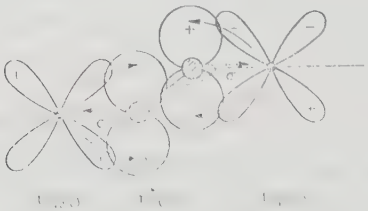
Prinzipiell sind zwei isomere Sauerstoffaddukte möglich:

a) "π-Typ" nach Vlcek [23]



4-Zentren-Molekülorbital im Kation $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$ nach Vlcek

b) "σ-Typ" nach Bayer [6, S.198]



Molekülorbitale der Co-O_2-Bindung im Kation $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$ [24] (eine Alternative zur Hypothese von Vlcek)

Beispiele für den σ-Typ sind $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$ [24] und $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{5+}$ [25]. Hingegen konnte die Struktur von Vlcek noch nicht experimentell bewiesen werden.

Mari und Weil [21] fanden folgende zwei isomere Sauerstoffaddukte:

I und II

I ist ein "π-Typ", wobei aber im Gegensatz zum Vlcek-Modell die beiden Sauerstoffatome nicht gleichwertig sind. II entspricht dem "σ-Typ" von Bayer.

In den erwähnten Strukturvorschlägen ist der Unterschied zwischen reversibel und irreversibel gebundenem Sauerstoff nur gradueller Natur: Man darf annehmen, dass in den reversiblen Addukten nur eine schwache π-Bindung mit geringem Ladungstransfer von den besetzten t_{2g} Orbitalen des Metallions in die antibindenden π-Orbitale des Sauerstoffes stattfindet. Eine σ-Bindung unter Verwendung eines freien Elektronenpaares sollte dabei nur eine geringe Rolle spielen.

Wird nun das Metallzentrum elektronenreicher, so wird auch die Donorstärke der besetzten Orbitale des Kobalts grösser und es resultiert eine Verstärkung der π-Bindung. Dadurch wird auch die Donorstärke des Sauerstoffs grösser, d.h. es wird ein Teil der negativen Ladung über σ-Bindungen in die leeren e_g Orbitale des Kobalts zurückgegeben.

Im Grenzfall würde damit der Sauerstoff irreversibel fest koordiniert.

Variierbar ist die Donorstärke am Metall vor allem durch die koordinierten Liganden: $[(NH_3)_5CoO_2Co(NH_3)_5]^{4+}$ bildet ein reversibles Addukt [29], hingegen ist der Sauerstoff in $[(CN)_5CoO_2Co(CN)_5]^{4+}$ irreversibel fest gebunden [26];(vgl. auch die oben erwähnten Iridiumkomplexe).

Eine weitere Möglichkeit der Ladungsverschiebung ist durch das Medium gegeben. So sind z.B. die erwähnten Iridiumkomplexe nur in aprotischen Lösungsmitteln beständig. Bezüglich Weiteroxidation in Wasser stabile Kobalt-Sauerstoffaddukte sind z.B. diejenigen von IMEN (= N,N'-Bis-(4-(5)-imidazolylmethyl)-äthylendiamin) [27] oder TRIEN (= Triäthylentetramin) [18][30]. Zu erwähnen ist an dieser Stelle noch der Komplex (Pyridin)(SAD-Co)-O_2-(Co-SAD)(Pyridin), (SAD = Bis-(salicyliden)-äthylendiamin), welcher in festem Zustand viel stabiler gegen Dissoziation in die Ausgangsprodukte ist als $(Co\text{-}SAD)_2O_2$ [28].

1.2. Problemstellung

Ganz allgemein soll versucht werden, in der vorliegenden Arbeit neues Tatsachenmaterial zu erhalten, welches Aufschluss darüber geben soll, welche Faktoren die Affinität eines Co(II)-Komplexes gegenüber Sauerstoff und die Stabilität des Sauerstoffadduktes beeinflussen. Im Besonderen soll aus einer Reihe ähnlicher Liganden hervorgehen, in welcher Weise Basizität der Liganden und Reaktivität der Komplexe zusammenhängen.

Schon aus früheren Versuchen war bekannt, dass bei Kobalt(II)-Polyaminkomplexen mit noch unbesetzten Koordinationsstellen die Autoxidation durch Pyridin gehemmt wird [22]. Aus diesem Grunde soll durch Einbau von Pyridin in den Grundkörper DIEN (= Diäthylentriamin) der Einfluss dieses σ-Donors und π-Akzeptors im Vergleich zu DIEN untersucht werden.

Grundkörper DIEN:

$$\overset{1}{H_2N} - \overset{2}{CH_2} - \overset{3}{CH_2} - \overset{4}{NH} - \overset{5}{CH_2} - \overset{6}{CH_2} - \overset{7}{NH_2}$$

Es werden DIEN-ähnliche Liganden synthetisiert, deren 1- und / oder 7-ständiges N-Atom unter Einbezug des benachbarten C-Atoms Teil eines Pyridinringes bildet. Im weiteren wird die Kohlenstoffkette zwischen dem Pyridinring und der sekundären Aminogruppe um eine Methylengruppe verlängert. Damit soll festgestellt werden, ob die Vergrösserung der Chelatringe im Kobalt(II)-Komplex einen Einfluss auf die Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff hat.

Um herausfinden zu können, welche Kobalt(II)-Komplexe gegenüber Sauerstoff reaktiv sind, müssen zuerst die Komplexgleichgewichte unter sorgfältigem Sauerstoffausschluss untersucht werden. Mit den so bestimmten Konstanten können dann die jeweiligen Partikelverteilungen berechnet werden. wie sie am Anfang der Reaktion mit Sauerstoff vorliegen.

Aufgrund der Ergebnisse aus kinetischen Messungen sollen mögliche Reaktionsfolgen, welche die Bildung eines eventuellen Adduktes erklären können, vorgeschlagen werden. Ausserdem soll versucht werden, etwas über Zusammensetzung und Stabilität dieser Addukte auszusagen.

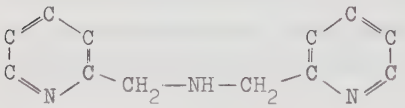
2. SYNTHETISCHER TEIL

2.1. Diäthylentriamin

$H_2N - CH_2 - CH_2 - NH - CH_2 - CH_2 - NH_2$ DIEN

DIEN (Fluka, puriss.) wurde destilliert, aufgenommen in Aethanol und mittels konzentrierter Salzsäure als Trihydrochlorid ausgefällt.
Die Reinigung erfolgte durch dreimaliges Umkristallisieren in einer äthanolischen Salzsäurelösung.

2.2. Di-(2-picolyl)-amin



BPA

2.2.1. Synthese nach Biniecki et al. [29]

Frisch destilliertes 2-Aminomethylpyridin wurde zusammen mit dem Katalysator (Pd auf $BaSO_4$) vorgelegt und unter einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt.

2.2.2. Reduktion von 2-Cyanpyridin

Zu einer Lösung von 15 g 2-Cyanpyridin (Fluka, puriss.) in 60 ml 96-proz. Aethanol und 10 ml Wasser wurde 0,8 g Katalysator (10 % Pd auf Kohle) gegeben und bei Zimmertemperatur und 55 at. während 4 Stunden hydriert. Danach wurde der Katalysator abfiltriert, das Lösungsmittel ab-

destilliert und das zurückgebliebene gelbe Oel am Hochvakuum aufgetrennt.
Als einzige Fraktion konnte 2-Aminomethylpyridin (Sdp. 50 - 55° C bei 0,5 Torr) aufgefangen werden, welches nach 2.2.1. weiterverwendet wurde.

Ausbeute von 2-Aminomethylpyridin: 69 %

Aus dem braunen Destillationsrückstand wurde BPA mit wenig Wasser extrahiert und dann am Wasserstrahlvakuum eingedampft. Die Reinigung erfolgte über das Trihydronitrat (2.2.3.).

Ausbeute von BPA: 15 %

2.2.3. Herstellung des Trihydronitrates

Die aus der Extraktion erhaltene gelbe Flüssigkeit wurde in 96-proz. Alkohol aufgenommen und das Salz durch Zugabe von konz. Salpetersäure unter Kühlen ausgefällt. Die Reinigung erfolgte durch dreimaliges Umkristallisieren in einem Aethanol-Wasser-Gemisch, welches mit zwei Tropfen konz. Salpetersäure angesäuert worden war. Anschliessend wurde der Ligand während 48 Stunden am Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

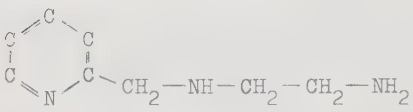
Smp. $BPA \cdot 3HNO_3$: 163 - 165° C (n.k.)

Analysenresultate:

$BPA \cdot 3HNO_3$ $C_{12}H_{16}N_6O_9$

Ber:	C = 37,12 %	H = 4,15 %	N = 21,65 %
Gef:	C = 37,20 %	H = 4,17 %	N = 21,53 %

2.3. N-(2-picolyl)-äthylendiamin



PEN

PEN wurde hergestellt durch Umsatz von 2-Pyridinaldehyd (Fluka) mit frisch destilliertem Aethylendiamin (BDH) und anschliessender katalytischer Hydrierung nach [30]; vgl. auch [31].
Das Trihydronitrat wurde wie unter 2.2.3. hergestellt und gereinigt.
Getrocknet wurde der Ligand während 48 Stunden am Hochvakuum bei 40° C.

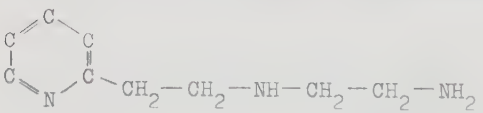
Smp. von PEN·$3HNO_3$: 160 - 162° C (n.k.)

Analysenresultate:

PEN·$3HNO_3$ $C_8H_{16}N_6O_9$

Ber:	C = 28,24 %	H = 4,74 %	N = 24,70 %
Gef:	C = 28,27 %	H = 4,75 %	N = 24,73 %

2.4. [2-(2-Pyridyl)-äthyl]-äthylendiamin



APEN

APEN wurde nach Profft et al. [32] aus 2-Vinylpyridin (Fluka, pract.) und frisch destilliertem Aethylendiamin (BDH) synthetisiert.

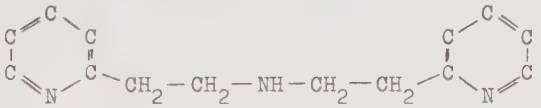
Die Ueberführung des freien Amins ins Trihydronitrat und dessen Reinigung erfolgte nach 2.2.3.
Der Ligand wurde während 48 Stunden am Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

Smp. von APEN·$3HNO_3$: 79 - 80° C (n.k.)

Analysenresultate:

APEN·$3HNO_3$	$C_9H_{18}N_6O_9$		
Ber:	C = 30,51 %	H = 5,12 %	N = 23,72 %
Gef:	C = 30,33 %	H = 5,42 %	N = 23,42 %

2.5. Di-[2-(2-pyridyl)-äthyl]-amin



APA

APA wurde nach Brady et al. [38] aus 2-Vinylpyridin (Fluka, pract.) und Ammoniumchlorid synthetisiert.
Das Trihydronitrat wurde wie unter 2.2.3. hergestellt und gereinigt.
Das Salz wurde während 48 Stunden bei 40° C am Hochvakuum getrocknet.

Smp. von APA·$3HNO_3$: beginnt sich bei 175° C (n.k.) zu zersetzen

Analysenresultate:

APA·$3HNO_3$	$C_{14}H_{20}N_6O_9$		
Ber:	C = 40,39 %	H = 4,84 %	N = 20,19 %
Gef.	C = 40,31 %	H = 4,95 %	N = 20,12 %

2.6. Synthese des $Co(III)(PEN)_2$-Komplexes

Der Kobalt(III)-Komplex wurde auf zwei verschiedene Arten hergestellt:

2.6.1. Luftoxidation

$$2\ Co^{2+} + LH_3^{3+} + O_2 + 10\ OH^- = 2\ CoL_2^{3+} + H_2O_2$$

0,30 g $PEN \cdot 3HNO_3$ (0,88 mMol) und 0,12 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, p.a.) (0,40 mMol) wurden mit NaOH auf pH = 8,5 gebracht. Während 15 Stunden liess man bei Zimmertemperatur Sauerstoff durch die Lösung perlen. Der pH wurde dabei durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure konstant gehalten. Die anfänglich intensiv gelbe Farbe veränderte sich gegen rotbraun.
Der Komplex wurde nicht isoliert, sondern die Lösung auf 100ml verdünnt und direkt spektroskopisch untersucht. Die Spektren veränderten sich nach ca. zwei Wochen nicht mehr.

2.6.2. Ligandaustausch nach Bauer und Drinkhard [34]

$$Na_3Co(CO_3)_3 + 2\ LH_3^{3+} = CoL_2^{3+} + 3\ CO_2 + 3\ H_2O + 3\ Na^+$$

0,145 g Trinatriumcobaltcarbonat (0,4 mMol) wurden durch Rühren unter Stickstoff in 20 ml Wasser aufgeschlämmt. Danach liess man langsam eine zuvor mit Stickstoff gespülte Lösung von 0,30 g $PEN \cdot 3HNO_3$ (0,88 mMol) zutropfen, sodass der pH immer bei 5,5 blieb. Dabei löste sich der Carbonatokomplex unter CO_2-Entwicklung und die Lösung wurde rotbraun. Nachdem alles zugegeben worden war, wurde das Gemisch eine Stunde lang bei 60° C digeriert, wobei der pH mit verdünnter Natronlauge konstant gehalten wurde.

Die Reaktion war beendet, sobald sich der pH nicht mehr veränderte. Darauf wurde die Lösung erkalten gelassen, mit Natronlauge auf pH = 8,5 gestellt und dann nach Verdünnung auf 100 ml spektroskopisch untersucht.

Beide Lösungen, die durch Autoxidation wie auch die durch Ligandaustausch erhaltene, wiesen - wie weiter unten gezeigt wird - dasselbe Spektrum auf. Dies lässt auf Identität der entstandenen Partikeln schliessen.

Analoge Versuche wurden auch mit einem Co:PEN-Verhältnis von 1 : 1,1 durchgeführt. Hier gelang es nicht, nach den beiden Methoden identische Spektren zu erhalten.

3. BESTIMMUNG DER GLEICHGEWICHTSKONSTANTEN DER KOBALT(II)-KOMPLEXE

3.1. Experimentelles

Die Chelatbildung mit Co^{II} unter Sauerstoffausschluss wurde in wässerigen Lösungen bei verschiedenen Kobalt/Ligand-Verhältnissen potentiometrisch studiert. Bei allen Titrationen wurde die Ionenstärke durch Zugabe von KNO_3 (Merck, p.a.) auf 0,1 gebracht. Die Temperatur wurde bei 25 $\pm$ 0,1° C konstant gehalten.

Um den Sauerstoff völlig vertreiben zu können, wurde vor Beginn der Titration während 10 Minuten 99,99-proz. Stickstoff (Carba AG, Basel), der zusätzlich noch durch Vanadium(II)-Lösungen geleitet worden war, durch die zu titrierende Lösung geperlt.

Titriert wurde mit NaOH (Titrisol, Merck), welche aus sauerstoff- und kohlensäurefreiem Wasser hergestellt worden war. Die Liganden wurden als Hydronitrate eingesetzt. Das Co(II)-Salz war $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, p.a.).

Für alle Messungen verwendeten wir einen Compensator E 388 mit Dosimat und kombinierter Glaselektrode der Firma Metrohm.

Die mathematische Analyse der potentiometrischen Neutralisationskurven der Liganden wurde auf einer PDP-9 des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Basel ausgeführt. Die komplizierteren Kurven wurden auf einer UNIVAC 1108 der Firma Sandoz AG, Basel, gerechnet.

Die verwendeten Computerprogramme wurden von Kaden und Zuberbühler [35] entwickelt. Deren Wirkungsweise soll im folgenden kurz erläutert werden:

Für die Berechnung von Säuredissoziationskonstanten existiert ein festes Unterprogramm zum Hauptprogramm "VARIAT". Hingegen müssen zur Analyse der Komplexgleichgewichte die Unterprogramme je nach Art und Zahl der vorliegenden Partikeln in Lösung abgeändert werden.

Man geht dabei so vor, dass man Bestimmungsgleichungen für die totalen analytischen Konzentrationen des Liganden, des Metalles und der titrierbaren Protonen aufstellt. In diesen Gleichungen werden die einzelnen Summanden mit Hilfe der Massenwirkungsausdrücke der Komplex- und Säure-Basen-Gleichgewichte substituiert. So erhält man - wenn, wie in unserem Fall, nur ein Zentralatom vorliegt, an welches maximal zwei Liganden koordinieren können - eine kubische Gleichung, welche die Konzentration einer vorliegenden Partikel als Unbekannte enthält. Diese Gleichung besitzt nur eine physikalisch sinnvolle Lösung. Der Computer ermittelt damit für jeden Kurvenpunkt den theoretischen Wert an verbrauchter Natronlauge. Dieser Wert wird mit dem Sollwert verglichen und dann die Gleichgewichtskonstanten so lange variiert, bis die Fehlerquadratsumme zwischen dem theoretischen und experimentellen Wert ein Minimum wird. Die so erhaltenen "besten Konstanten" werden dann zur Berechnung der Partikelverteilung verwendet.

3.1.1. Uebersicht über die verwendeten Symbole

Nachstehende Symbole werden auch in den folgenden Kapiteln verwendet.

L	Konzentration des neutralen Liganden
LH_x	Konzentration des protonierten Liganden (x=1,2,3)
M	Konzentration des freien hydratisierten Co(II)-Ions
ML_n	Konzentration des aus M und n Liganden L gebildeten Komplexes
ML_nH	Konzentration des einfach protonierten Komplexes ML_n
MLOH	Hydrolysenprodukt des Komplexes ML
H	Wasserstoffionenaktivität
K	Dissoziationskonstante
pK	negativer Logarithmus von K
pKW	negativer Logarithmus der Dissoziationskonstanten von Wasser
m	Molarität der Lösungen
CoN_y	y = Anzahl der an Kobalt koordinierten Stickstoffatome

Weggelassen werden jeweils die Ladungen der Komplexe und die an die Ionen gebundenen Wassermoleküle.

3.2. Bestimmung der Dissoziationkonstanten von Wasser

Versuchsbedingungen:
$5 \cdot 10^{-3}$ m HCl (Titrisol, Merck) wurde in 0,1 m KNO_3-Lösung bei 25° C mit kohlensäurefreier Natronlauge (Titrisol, Merck) titriert.

Resultat: pKW = 13,80

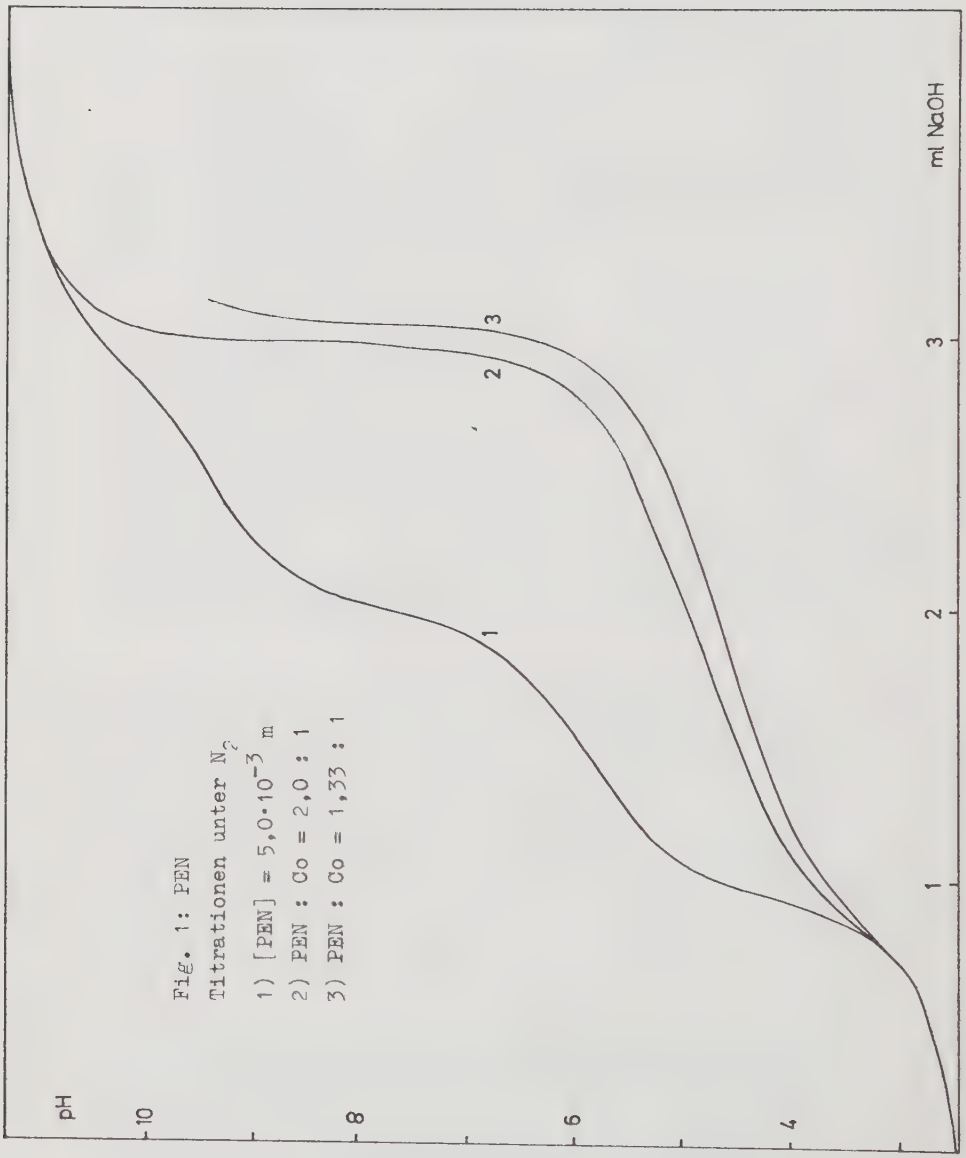
3.4. Bestimmung der Säuredissoziationskonstanten

Versuchsbedingungen:
Die Ligandkonzentration betrug jeweils $5 \cdot 10^{-3}$ m, die

KNO_3-Konzentration war 0,1 m und die Temperatur 25° C (vgl. Fig. 1, 2, 3, 4).

Resultate:
Es wird jeweils der negative Logarithmus der Säuredissoziationskonstanten angegeben.

PEN	pK_1	= 1,90
	pK_2	= 5,97
	pK_3	= 9,59
BPA	pK_1	= unbestimmt, starke Säure
	pK_2	= 2,44
	pK_3	= 7,14
APEN	pK_1	= 3,57
	pK_2	= 6,64
	pK_3	= 9,61
APA	pK_1	= 3,33
	pK_2	= 4,10
	pK_3	= 8,96


pH
10
8
6
4
1
2
3
ml NaOH
1
2
3
Fig. 1: PEN
Titrationen unter N_2
1) [PEN] = $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m
2) PEN : Co = 2,0 : 1
3) PEN : Co = 1,33 : 1

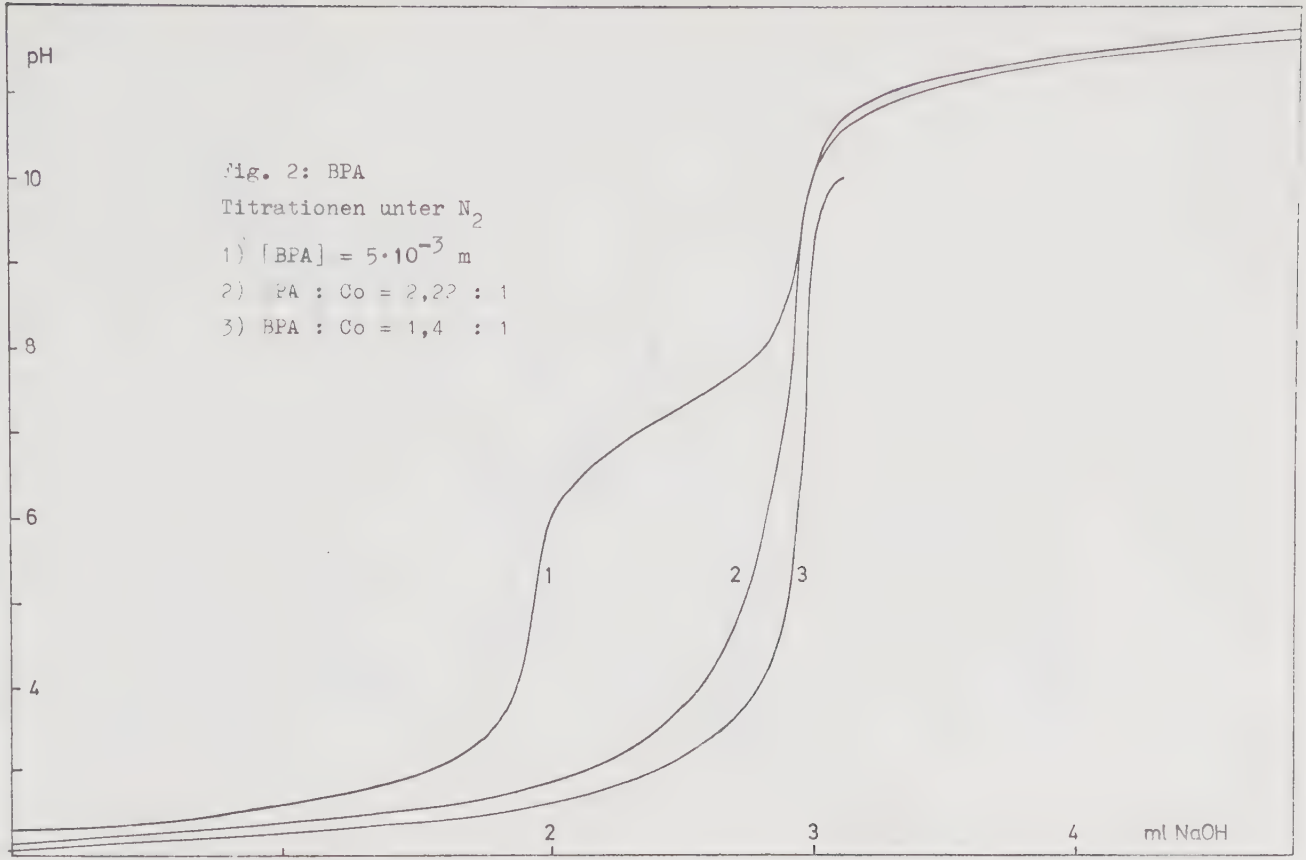


Fig. 2: BPA
Titrationen unter N_2
1) [BPA] = $5 \cdot 10^{-3}$ m
2) BPA : Co = 2,22 : 1
3) BPA : Co = 1,4 : 1

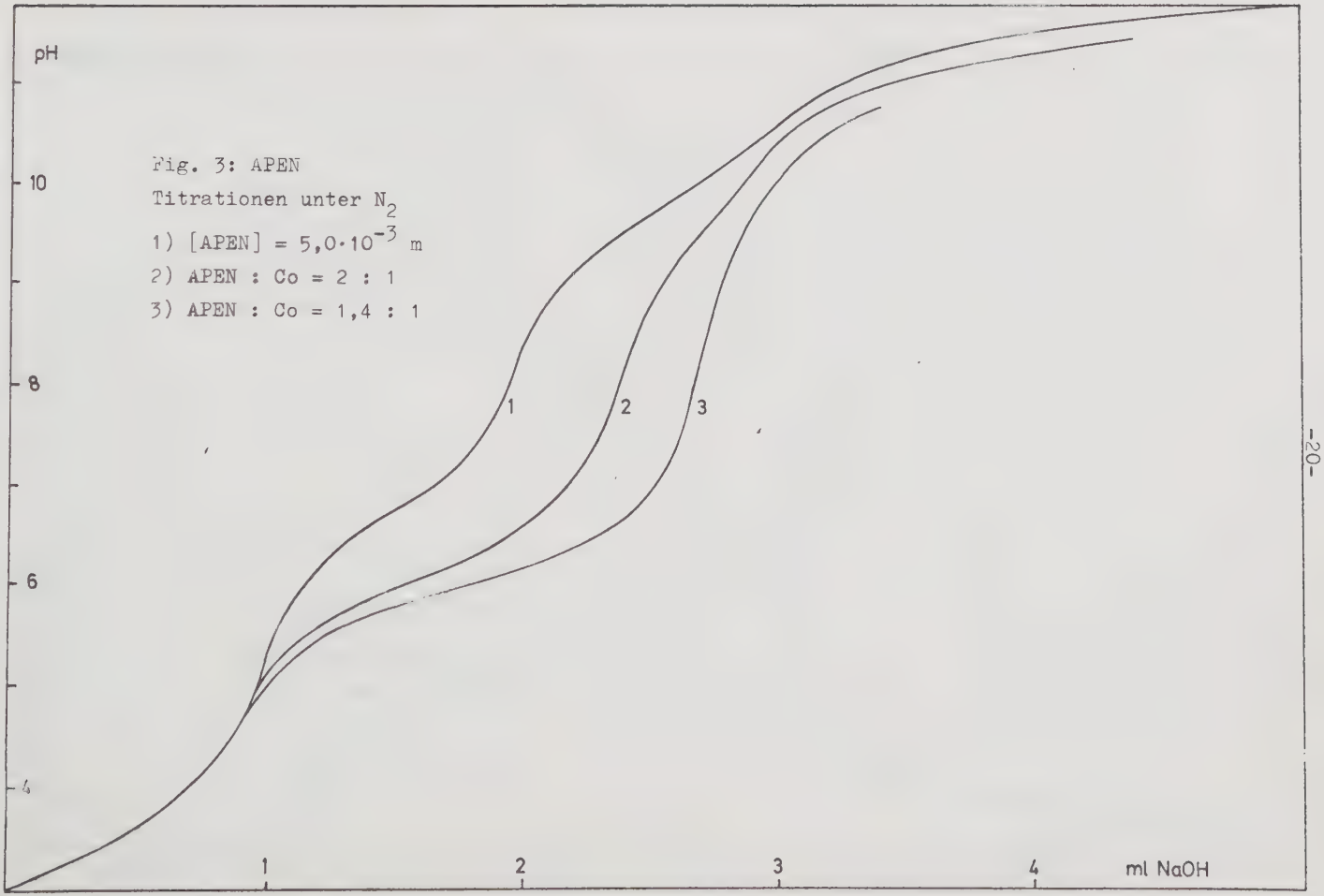


Fig. 3: APEN
Titrationen unter N_2
1) [APEN] = $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m
2) APEN : Co = 2 : 1
3) APEN : Co = 1,4 : 1

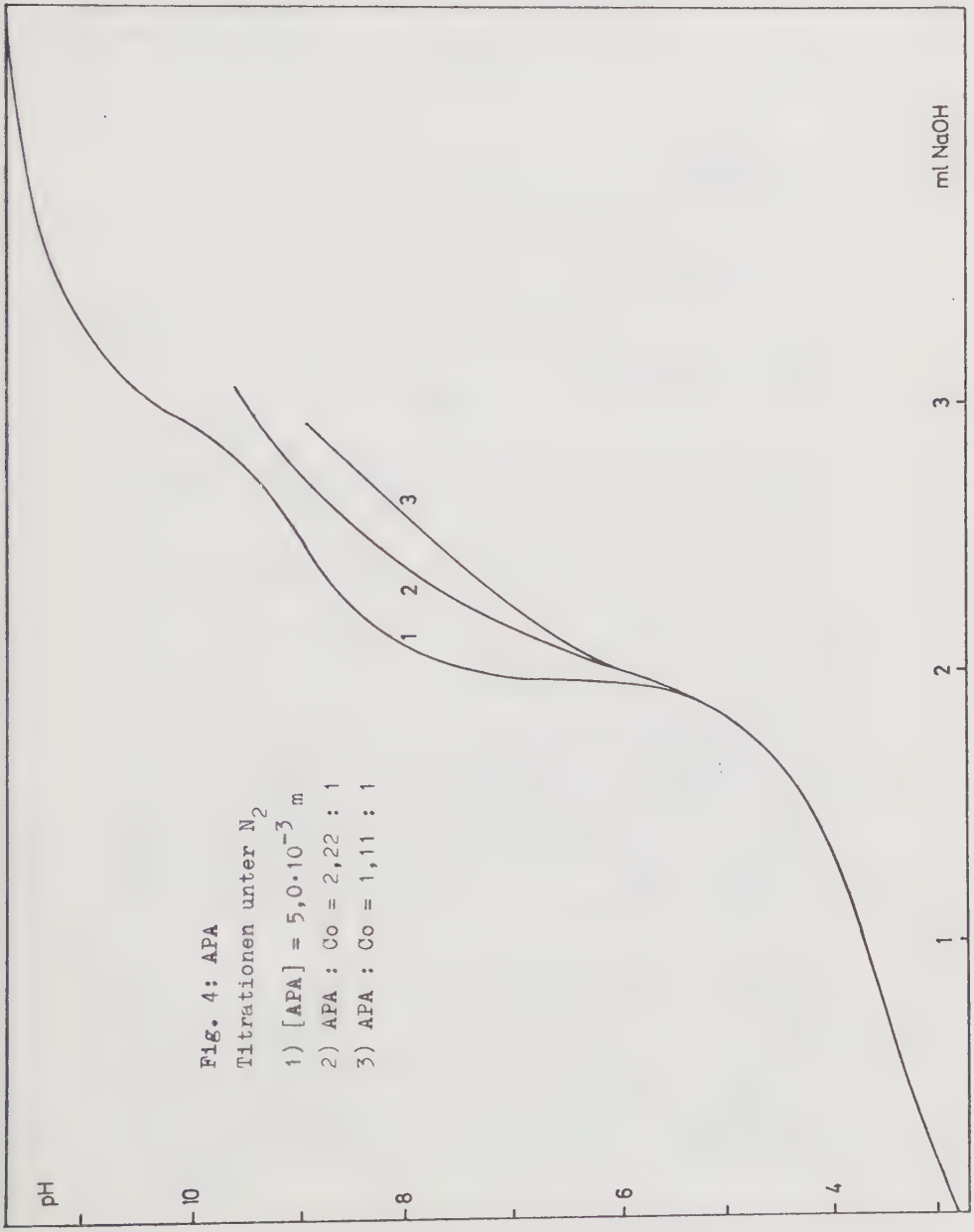


Fig. 4: APA
Titrationen unter N_2
1) [APA] = $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m
2) APA : Co = 2,22 : 1
3) APA : Co = 1,11 : 1

3.2. Bestimmung der Komplexdissoziationskonstanten

3.4.1. PEN

Es wurden zwei Kurven gleichzeitig gerechnet:

a) Co = $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m
PEN = $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m PEN : Co = 2,0 : 1

b) Co = $2{,}63 \cdot 10^{-3}$ m
PEN = $5{,}00 \cdot 10^{-3}$ m PEN : Co = 1,9 : 1

Es war nicht möglich, die Titrationskurve durch die Existenz der Partikeln ML und ML_2 allein zu erklären. Es findet bei einem Verhältnis PEN : Co $\leq$ 2,0 : 1 Hydrolyse statt, welche bis zur Ausfällung von Kobalthydroxid gehen kann. Deshalb ist die Annahme naheliegend, dass eine Partikel MLOH entsteht. Ebenfalls plausibel ist die Annahme, dass protonierte Partikeln wie MLH und ML_2H existieren können; der zweifach deprotonierte Ligand ist ähnlich dem 2-Aminomethylpyridin, welches ein guter Komplexbildner mit Kobalt ist [36]. Rechnet man nämlich die Kurve nur mit ML, ML_2 und MLOH, so wird der berechnete Basenverbrauch im Gebiet um den ersten und zweiten Aequivalenzpunkt zu gross.

Definition der Gleichgewichte:

$$\frac{M * HL}{MLH} = K_1 \qquad \frac{M * L}{ML} = K_2 \qquad \frac{MLOH * H}{ML} = K_3$$

$$\frac{ML * HL}{ML_2H} = K_4 \qquad \frac{ML * L}{ML_2} = K_5$$

Beste Konstanten:

$pK_1 = 3,40$ $pK_2 = 8,83$ $pK_3 = 12,71$

$pK_4 = 2,46$*) $pK_5 = 7,35$

*) Der Einfluss der Partikel ML_2H auf den Kurvenverlauf ist nicht sehr gross. Verändert man den Wert von pK_4 um $\pm$ 0,5 Einheiten und rechnet die Kurve unter Beibehaltung der anderen Konstanten, so liegt die Abweichung noch innerhalb der experimentellen Fehlergrenze.

3.4.2. BPA

Es wurden gleichzeitig zwei Kurven gerechnet:

a) Co $= 2,21 \cdot 10^{-3}$ m
BPA $= 5,00 \cdot 10^{-3}$ m BPA : Co = 2,22 : 1

b) Co $= 3,60 \cdot 10^{-3}$ m
BPA $= 5,00 \cdot 10^{-3}$ m BPA : Co = 1,4 : 1

Die Titrationskurven (Fig.2) zeigen, dass sowohl beim 2,2:1- wie auch beim 1,4:1-Verhältnis Hydrolyse auftritt. Aus Kurve (2) geht hervor, dass zuerst die Partikel ML_2 völlig ausgebildet wird (praktisch identischer Verlauf mit der Ligandkurve (1) um pH = 9,8), welche dann mit steigendem pH teilweise hydrolysiert wird.

Die Kurven konnten mit den Partikeln ML, ML_2, MLOH und ML_2OH befriedigend erklärt werden. Ein protonierter Komplex wie z.B. ML_2H konnte nicht nachgewiesen werden. Dies wurde auch erwartet, da der Ligand nicht nur über die beiden endständigen Pyridinstickstoffatome koordinieren kann.

Die Partikel ML_2OH wurde eingeführt, da nicht einzusehen ist, warum infolge Hydrolyse ein Ligand im Komplex ML_2 völlig abgespalten werden soll. Vielmehr wird ein Pyridinstickstoff durch OH^- aus der Koordinationssphäre des Metallions verdrängt, womit ein Ligand wie 2-Aminomethylpyridin gebunden ist (= CoN_5OH bzw. ML_2OH).

Aus der 1,4:1-Kurve muss geschlossen werden, dass auch die Partikel ML hydrolysiert, wobei MLOH entsteht, da eine weitere pH-Erniedrigung verglichen mit der 2:1-Kurve eintritt und bei pH = 10,1 Kobalthydroxid ausfällt. Leider war es nicht möglich, die Konstante exakt zu bestimmen, da zuwenig auswertbare Kurvenpunkte vorhanden waren. Immerhin darf man annehmen, dass die Hydrolysentendenz des einfach koordinierten Komplexes grösser ist, als diejenige von ML_2.

Definition der Gleichgewichte:

$$\frac{M * L}{ML} = K_1 \qquad \frac{ML * L}{ML_2} = K_2$$

$$\frac{MLOH * H}{ML} = K_3 \qquad \frac{ML_2OH * H}{ML_2} = K_4$$

Beste Konstanten:

$pK_1 = 8,46$ $\qquad$ $pK_2 = 5,86$

$pK_3 \leq 11,6$ (s.Text) $\qquad$ $pK_4 = 11,67$

3.4.3. APEN

Es wurden zwei Kurven gleichzeitig gerechnet:

a) Co = $2{,}25 \cdot 10^{-3}$ m
APEN = $5{,}00 \cdot 10^{-3}$ m APEN : Co = 2,22 : 1

b) Co = $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ m
APEN = $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m APEN : Co = 1,4 : 1

Aus den Titrationskurven (Fig. 3) geht qualitativ hervor, dass sich ML bis ca. pH = 8,5 vollständig ausgebildet hat, da infolge Komplexbildung zusätzlich ein Mol H^+ pro Mol Co^{2+} freigesetzt wurde (vgl. Kurve (1) mit Kurve (2)). Um pH = 10 bildet sich noch etwas ML_2. Hier beginnt auch die Hydrolyse des Komplexes ML, welche über MLOH zur Ausfällung von Kobalthydroxid führt. Im weiteren wurde noch geprüft, ob in Analogie zu PEN eine Partikel MLH und / oder ML_2H auftritt.

Die experimentelle Kurve konnte befriedigend mit den drei Komplexpartikeln ML, ML_2 und MLOH erklärt werden. MLH und ML_2H konnten nicht nachgewiesen werden. Dies war auch zu erwarten, da 6-Ring-Chelate im allgemeinen weniger stabil sind als 5-Ring-Chelate.

Definition der Gleichgewichte:

$$\frac{M * L}{ML} = K_1 \qquad \frac{ML * L}{ML_2} = K_2 \qquad \frac{MLOH * H}{ML} = K_3$$

Beste Konstanten:

$pK_1 = 6{,}91$ $pK_2 = 2{,}67$ $pK_3 = 10{,}88$

3.4.4. APA

Es wurden zwei Kurven gleichzeitig gerechnet:

a) $Co = 2{,}25 \cdot 10^{-3}$ m
   $APA = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m APA : Co = 2,22 : 1

b) $Co = 4{,}50 \cdot 10^{-3}$ m
   $APA = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m APA : Co = 1,11 : 1

Es entsteht kein ML_2, was schon qualitativ aus der 2,22:1-Kurve hervorgeht (Fig. 4), da nur knapp fünf Mol H^+ pro Mol Co^{2+} bis pH = 8,2 freigesetzt werden können. Es treten auch keine protonierten Partikel wie z.B. MLH auf, da zuerst zwei Protonen pro Ligand abgespalten werden müssen, bevor eine Erniedrigung des Puffergebietes eintritt.

Infolge schlechter Komplexbildungseigenschaften fällt auch bei Ligandüberschuss schon bei relativ tiefem pH Kobalthydroxid aus. Die Titrationskurve konnte mit den Partikeln ML und MLOH erklärt werden. Die Hydrolysenkonstante ist nur abschätzbar, da eben noch $CoOH^+$ neben MLOH vor der Ausfällung von Kobalthydroxid auftritt. Leider war es nicht möglich, die beiden Partikeln potentiometrisch voneinander zu unterscheiden. Somit ist die berechnete Hydrolysenkonstante zu gross, da sie noch das Gleichgewicht $Co_{aq}^{2+} \rightleftharpoons Co(OH)^+ + H^+$ enthält.

Definitionen der Gleichgewichte:

$$\frac{M * L}{ML} = K_1 \qquad \frac{MLOH * H}{ML} = K_2$$

Beste Konstanten:

$pK_1 = 4{,}03$ $pK_2 \geq 9{,}96$ (siehe Text)

3.5. Zusammenfassung

Die Zahlen in untenstehender Tabelle bedeuten die negativen Logarithmen der Komplexdissoziationskonstanten. Definitionen und Bemerkungen: siehe vorhergehende Abschnitte.

	ML	ML_2	MLOH	ML_2OH	MLH	ML_2H
PEN	8,83	7,35	12,71	-	3,40	2,46
BPA	8,46	5,86	<11,6	11,67	-	-
APEN	6,91	2,67	10,88	-	-	-
APA	4,03	-	> 9,96	-	-	-
DIEN*	8,10	6,0				
PIA**	5,51	4,70				

*) siehe [37]

**) siehe [36] PIA = 2-Aminomethylpyridin

4. REAKTIVITAET DER KOBALT(II)-KOMPLEXE GEGENUEBER MOLEKULAREM SAUERSTOFF

4.1. Experimentelles, Methode

4.1.1. Reagenzien

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	p.a. Fluka
Borsäure	p.a. Merck
sym. Collidin	p.a. Fluka
α-Picolin	p.a. Fluka
KNO_3	p.a. Fluka
HCl-, NaOH-Titrisol	Merck
Puffer-Standardlösungen	Metrohm

Liganden: Trihydronitrate, ausser DIEN·3HCl

Stickstoff: 99,99-proz. (CARBA AG, Basel). wurde zusätzlich durch Vanadium(II)-Lösungen geleitet, um letzte Reste von Sauerstoff zu entfernen.

4.1.2. Apparaturen

Spektrophotometrische Messungen:

Spektrophotometer Cary 14

Stopped-Flow-Apparat Durrum-Gibson D 110

Potentiostatische Messungen:

Kombiniertes Gerät der Firma Metrohm bestehend aus: pH-Meter E 300, Impulsomat E 373, Dosimat E 364 und kombinierter Glaselektrode

Sauerstoffmessungen:

Oxygraph "Gilson" mit Clark-Elektrode [38]

Beckman Fieldlab Oxygen-Analyzer

4.1.3. Kinetische Messungen

a) am Oxygraph
Im thermostatisierten Reaktionsgefäss wurde die luftgesättigte 0,1 m Pufferlösung vorgelegt. Die Ionenstärke wurde mit KNO_3 auf 0,1 gebracht. Das Gefäss wurde verschlossen und durch eine Kapillare die luftgesättigte, saure Komplexlösung mit einer Mikrospritze injiziert. Darauf wurde die Abnahme der Sauerstoffkonzentration in der Lösung verfolgt.

b) am Spektrophotometer
In einer 4 cm Küvette wurde die Pufferlösung vorgelegt (Ionenstärke 0,1), die saure Komplexlösung injiziert und kurz mit einem mit PVC überzogenen Glasstab umgerührt. So konnte 15 - 20 sec nach Zusammengiessen der Lösungen mit der Messung begonnen werden.

c) am pH-Stat
siehe 4.2.3. pH-Stat-Versuche

d) Einfluss der Puffer auf die Reaktionsgeschwindigkeit.
Um im pH-Bereich von 5,5 - 10,0 messen zu können, mussten verschiedene Puffer verwendet werden. Von pH = 10 - 8,3 wurde Borat, von 8,5 - 6,0 sym. Collidin und von 5,5 - 6,3 α-Picolin gebraucht. Die Puffer waren jeweils 0,1 m. KNO_3 wurde zugegeben, um eine Ionenstärke von 0,1 zu erhalten.
In den Grenzgebieten 8,3 - 8,7 bzw. 6,0 - 6,3 wurden Messungen mit zwei Puffern durchgeführt. Es zeigte sich kein signifikanter Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten.

e) zur Wahl der Auswertungsmethode
Es hat sich gezeigt, dass die Sauerstoffaddukte nicht besonders stabil sind. Schon nach einigen Minuten können Folgereaktionen auftreten. Deshalb wurden die Reaktionskurven nach der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten ausgewertet:
Für allgemeine Geschwindigkeitsgesetze der Art
$\frac{d(A)}{dt} = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \cdot \ldots$ lässt sich die Reaktionsordnung eines Reaktanden durch Auftragen des Logarithmus der Anfangsgeschwindigkeit v_o gegen den Logarithmus der Konzentration dieses Reaktanden bestimmen, sofern man die Konzentrationen der andern Reaktionsteilnehmer konstant hält.

Die Bestimmung von v_o erfolgt graphisch, indem man die Tangente an den Anfang der Reaktionskurve legt und deren Steigung bestimmt.

Die Verfolgung der Sauerstoffkonzentration in Lösung stellt das günstigste Messverfahren dar, da sofort nach dem Zusammengiessen mit der Messung begonnen werden kann. Zudem konnte den instabilen Sauerstoffaddukten kein eindeutiges Spektrum zugeordnet werden, da schon nach kurzer Zeit Folgereaktionen auftraten. Die hauptsächlichsten kinetischen Daten wurden deshalb am Oxygraphen gewonnen. Eine Ausnahme machen die DIEN-Komplexe. Ihre Reaktion mit Sauerstoff ist so rasch, dass die Zunahme der Konzentration des Sauerstoffadduktes spektrophotometrisch mit einem Stopped-Flow-Gerät verfolgt werden musste.

f) mathematische Auswertung
Die Anfangskonzentrationen der Kobalt(II)-Komplexe wur-

den mit den in Kap. 3 bestimmten Konstanten auf einer UNIVAC 1108 der Firma Sandoz AG berechnet. Die Bestimmung von Regressionsgeraden und Standardabweichungen erfolgte mit einem Tischcomputer Programma 101 (Olivetti).

4.2. PEN

4.2.1. Spektren

Die Spektren der Kobalt(II)-Komplexe mussten unter Sauerstoffausschluss aufgenommen werden. In einer verschlossenen Küvette des Tunberg-Typs mit Seitengefäss für die Pufferlösung wurde die saure Komplexlösung vorgelegt. Durch 20-minütiges Einleiten von Stickstoff wurde der Sauerstoff aus den Lösungen entfernt, danach der Puffer zugegeben und das Spektrum aufgenommen. Anschliessend wurde nach kurzem Einleiten von Sauerstoff die Veränderung der Absorption verfolgt.

a) Verhältnis PEN : Co = 1,1 : 1 (Fig. 1)

Im Bereich zwischen pH = 8,4 und pH = 9,1 enthält die Lösung ca. 90 % ML und 10 % ML_2. Der Komplex ist unter Stickstoff blass rosa mit einem Maximum bei 480 nm ($\varepsilon \sim 25$). Leitet man Sauerstoff in diese Lösungen ein, so werden diese zuerst tiefgelb und sind nach Tagen rotbraun. Die grösste relative Zunahme der Extinktion erhält man zwischen 340 und 380 nm ($\varepsilon_{360} \sim 10^3$ nach ca. 10 min.). Sie nimmt ebenfalls bei 480 nm zu und erreicht ihren grössten Wert nach 30 min. bis 1,5 Stunden (pH = 9,0 bzw. 8,3). Danach wird die Absorption langsam kleiner und das Maximum verschiebt sich nach 520 nm. Nach 14 Tagen unter Sauerstoff ist keine Aenderung mehr feststellbar.

Dasselbe Spektrum erhält man auch durch Ansäuern auf pH ≤ 1 mit $HClO_4$ nach 30-minütiger Einwirkung von Sauerstoff.

Das Spektrum, welches man durch Ligandaustausch mit Trinatriumtricarbonatokobaltat (vgl. 2.6.2) erhält, ist nicht identisch mit demjenigen aus den Autoxidationsversuchen.

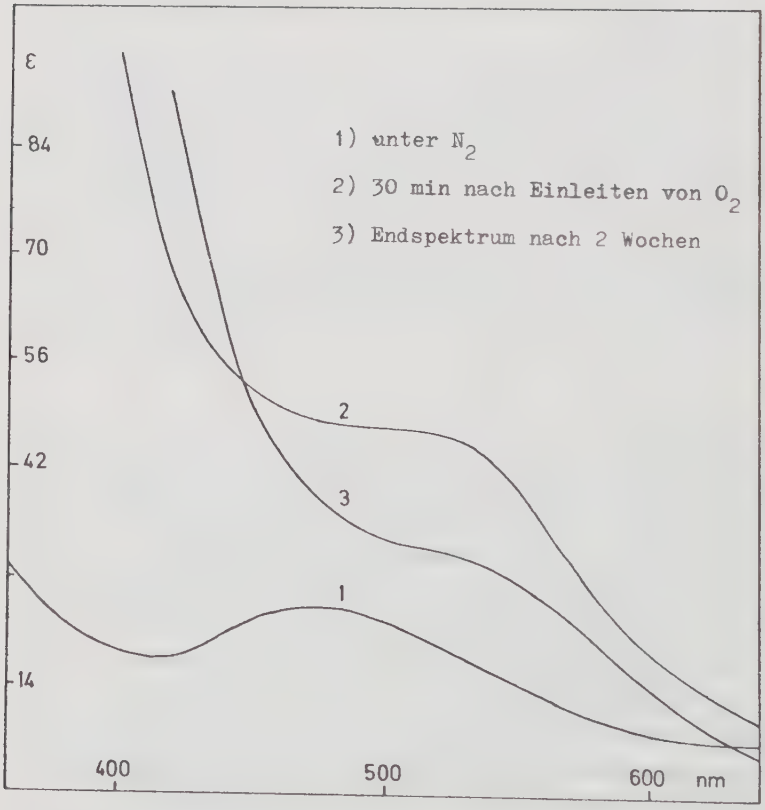


Fig. 1: $[Co^{2+}] = 7 \cdot 10^{-3}$ m [PEN] = $7{,}7 \cdot 10^{-3}$ m
pH = 9,0 (0,1 m Boratpuffer)
t = 25° C

b) Verhältnis PEN : Co = 2,2 : 1 (Fig. 2)
Im pH-Bereich zwischen 8,0 und 9,1 liegen 98 % ML_2 vor. Die Spektren sind hier identisch.
Durch Einleiten von Sauerstoff wird der blass rosafarbene Kobalt(II)-Komplex (Max. bei 470 nm, $\varepsilon = 55$) dunkelgelb und nach ein paar Stunden rotbraun. Wiederum erhält man die grösste relative Zunahme der Extinktion zwischen 320 und 380 nm. Auch die Absorption bei 470 nm wird grösser unter gleichzeitiger Verschiebung des Maximums gegen 460 nm. Nach zwei Wochen ist das Endspektrum erreicht. Dieses hat die gleiche Lage der Absorptionsmaxima und -minima wie dasjenige, welches man durch Ligandaustausch mit Trinatriumtricarbonatokobaltat erhält (vgl. 2.6.2.).

4.2.2. Potentiometrische Titrationen unter Sauerstoff

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie in Kap. 3 (3.4.1.), ausser dass während den Titrationen Sauerstoff in die Lösungen geleitet wurde.
Man konnte feststellen, dass der 1:1-Komplex zusätzliche Protonen freisetzt, wogegen der 2:1-Komplex Protonen verbraucht.
Die quantitative Auswertung erfolgte in potentiostatischen Versuchen (siehe unten).

4.2.3. Zur Stöchiometrie der Autoxidation

4.2.3.1. pH-Stat-Versuche

Es wurden verschiedene PEN:Co-Verhältnisse in einem geschlossenen Titriergefäss vorgelegt, durch Einleiten von Stickstoff der Sauerstoff ausgetrieben und mit verdünnter Natronlauge die Lösung auf den gewünschten pH-Wert

gebracht. Danach wurde kohlensäurefreie Luft eingeleitet und der pH durch Zugabe von Natronlauge oder Salzsäure konstant gehalten. So konnte der totale Verbrauch an H^+ bzw. OH^- bestimmt werden.

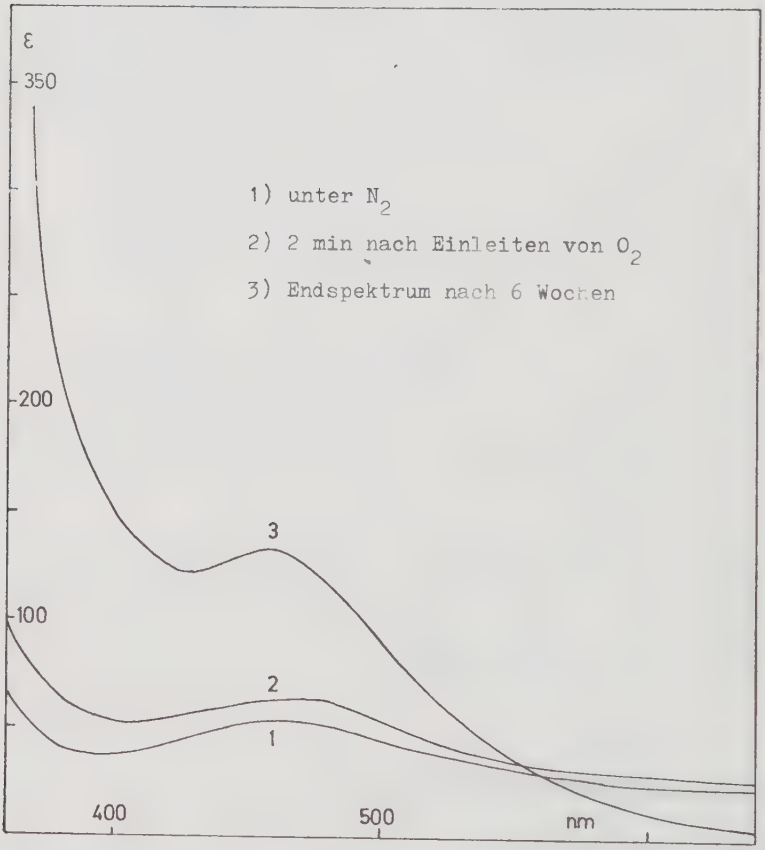


Fig. 2: $[Co^{2+}] = 2{,}0 \cdot 10^{-3}$ m [PEN] = $4{,}4 \cdot 10^{-3}$ m
pH = 9,0 (0,1 m Boratpuffer)
t = 25° C

a) PEN : Co = 2,3 : 1

Co = $5{,}0 \cdot 10^{-4}$ m
PEN = $1{,}15 \cdot 10^{-3}$ m
Ionenstärke I = 0,1 (KNO_3)
Temperatur : 40°

Der pH musste mit verdünnter Salzsäure konstant gehalten werden, da beim Zutritt von Sauerstoff nach einer kurzen Induktionsperiode Protonen verbraucht werden. Die Oxidation ist aber bei Zimmertemperatur so langsam, dass die Temperatur erhöht wurde, um innerhalb nützlicher Frist das Endresultat zu erhalten. Die Reaktionsdauer beträgt bei 40° C ca. 5 Stunden.

Falls man folgende Reaktion zugrunde legt:

$$(CoL_2O_2)^{2+} + 2\ H^+ = 2\ CoL_2^{3+} + H_2O_2$$

sollte pro Mol Kobalt ein Mol Protonen verbraucht werden. Es wurde aber nur 60 - 75 % des theoretischen Wertes im Bereich von pH = 6,5 - 9,5 gemessen. Der Fehler wird kleiner, je kleiner der pH-Wert ist.

b) PEN : Co = 1,14 : 1

Co = $5{,}0 \cdot 10^{-3}$ m
PEN = $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ m
Ionenstärke I = 0,1 (KNO_3)
Temperatur : 25°

Im pH-Bereich von 9,5 - 8,5 wird ein Mol Protonen pro 2 Mol Kobalt freigesetzt. Der Endwert ist nach ca. 15 Minuten erreicht. Dann bleibt der pH eine weitere Viertelstunde lang konstant, um anschliessend langsam anzusteigen.

Unterhalb pH = 8,5 wurden weniger Hydroxidionen verbraucht, vermutlich weil schon Weiteroxidation eintritt, bevor das Sauerstoffaddukt völlig ausgebildet ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist pH-abhängig: je höher der pH, desto schneller die Reaktion.

c) Totaler Sauerstoffverbrauch

Es wurde 1/2 Mol Sauerstoff pro Mol Kobalt(II)-Komplex verbraucht. Dies wurde gemessen im pH-Bereich von 8,2 - 9,5 , sowohl für den 1:1- wie auch für den 2:1-Komplex.

d) Zusammenfassung

Aus den obigen Versuchen darf Folgendes geschlossen werden:

1. Es treten Sauerstoffaddukte in messbaren Konzentrationen auf.
2. Die Zusammensetzung der Addukte ist $CoLO_2OHCoL$ bzw. $CoL_2O_2CoL_2$.
3. $CoL_2O_2CoL_2$ ist weniger stabil gegen die Weiteroxidation als $CoLO_2CoLOH$. Ersteres zeigt beim pH-Stat-Versuch nur eine kurze Induktionsperiode, wogegen letzteres bis 30 Minuten stabil sein kann. Dasselbe findet man auch, wenn man die Aenderung des Absorptionsmaximums bei 480 nm verfolgt (vgl. 4.1.1.a).

Man kann das Ergebnis des pH-Stat-Versuches, wo der 1:1-Komplex unterhalb pH = 8,5 weniger als 1/2 Mol OH^- pro Mol Kobalt verbraucht, so interpretieren, dass das OH-verbrückte Addukt stabiler ist als das einfach verbrückte, welches bei tieferem pH auftreten kann.

4. Das Endprodukt der Autoxidation von CoL_2 ist ein mononuklearer Kobalt(III)-Komplex. Weiterhin ist sehr wahrscheinlich, dass H_2O_2 auftritt. Auch das Reaktionsprodukt von CoL mit Sauerstoff zeigt das typische Kobalt(III)-Spektrum.

4.2.4. Kinetische Untersuchungen

Es gilt nun, mittels Ligandabhängigkeiten die Art der reaktiven Partikeln festzustellen, sowie durch Variation der Konzentrationen jeweils eines Reaktionsteilnehmers unter Konstanthaltung der andern die Reaktionsordnung der einzelnen Reaktanden zu bestimmen.
Aus den so gefundenen Ergebnissen soll ein möglicher Weg für die Bildung des Sauerstoffadduktes vorgeschlagen werden.

4.2.4.1. Messungen am Oxigraph

Temperatur: 25° C
Ionenstärke I = 0,1 , eingestellt mit KNO_3

1.) Ligandabhängigkeiten

a) pH ≙ 8,5
Bei konstanter Kobalt-Konzentration ($4 \cdot 10^{-4}$ m) wurde die Anfangsgeschwindigkeit v_o der Sauerstoffabnahme als Funktion der Ligandkonzentration bei verschiedenen pH gemessen.

Resultat:
Beim kleinsten PEN:Co-Verhältnis (1 : 1) ist die Reaktionsgeschwindigkeit am grössten. Sie wird kleiner bis zum Verhältnis 2,25 : 1 und bleibt dann konstant bis 10 : 1.

Ab 2,25 : 1 liegen mehr als 98 % der maximalen Komplexkonzentration als CoL_2 vor. Bei Verkleinerung des Verhältnisses wird der 1:1-Komplex die vorherrschende Partikel. Deshalb muss geschlossen werden, dass sowohl der 1:1-Komplex wie auch der 2:1-Komplex reaktiv sind.

b) pH = 6,5 - 5,5
   Co = $8 \cdot 10^{-4}$ m
   Untersuchter Bereich: PEN : Co = 1,2 : 1 bis 10 : 1

Resultat:
Je grösser das PEN:Co-Verhältnis wird, desto schneller wird Sauerstoff aufgenommen.

2.) pH-Abhängigkeiten

a) PEN : Co = 2,2 : 1 (Fig. 3)
   Untersuchter Bereich: pH = 10,0 - 5,5
   $CoL_2 = 5 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-3}$ m

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist pH-unabhängig von pH = 10,3 - 8,0. Oberhalb 10,3 nimmt sie rasch zu, unterhalb 8,0 langsam ab. Im Bereich von pH = 10,3 - 8,0 liegt praktisch nur CoL_2 vor. Das bedeutet, dass die gesamte Geschwindigkeit von CoL_2 herrührt.

Unterhalb pH = 8,0 wird die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme langsam kleiner, aber nicht entsprechend der Abnahme der CoL_2-Konzentration.
Der Geschwindigkeitsbeitrag in Fig. 3 bei tieferen pH-Werten wurde gemäss v_o prop $[CoL_2]^2$ berechnet (siehe später).

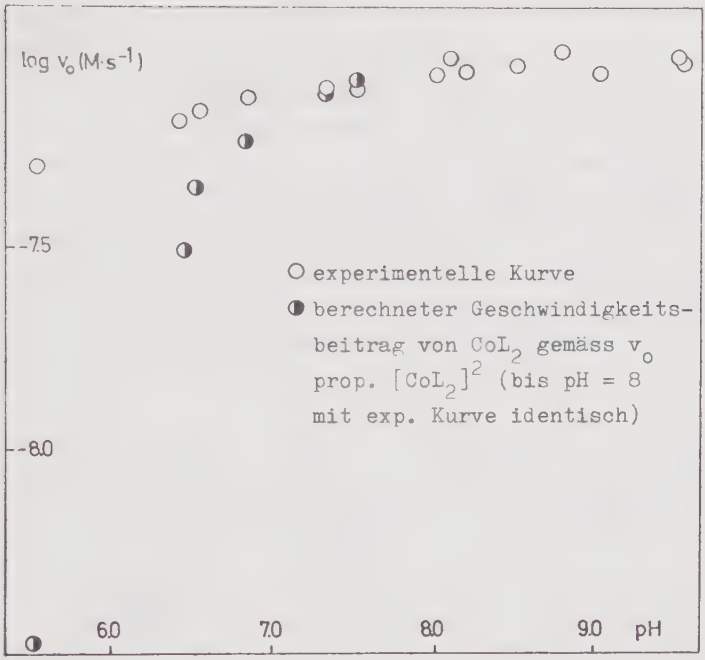


Fig. 3: pH-Abhängigkeit von CoL_2

$[Co^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4}$ m $[PEN] = 8{,}8 \cdot 10^{-4}$ m

$[O_2] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m

$t = 25^{\circ}$ C

b) PEN : Co = 1 : 1 (Fig. 4)

Untersuchter Bereich: pH = 10,0 - 5,5

$CoL = 5 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-4}$ m

Von pH = 10,0 - 7,5 ist die Anfangsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der H^+-Aktivität. Unterhalb pH = 6,5 wird v_o langsam grösser.

Bermerkung zu Fig. 4: Unterhalb pH = 8,0 wurde aus Gründen der Messgenauigkeit die Metall- und Ligandkonzentration erhöht: Co = $8{,}0\cdot10^{-4}$ m, PEN = $8{,}8\cdot10^{-4}$ m. Der Geschwindigkeitsbeitrag von ML_2 wurde wiederum gemäss v_o prop. $[CoL_2]^2$ berechnet.

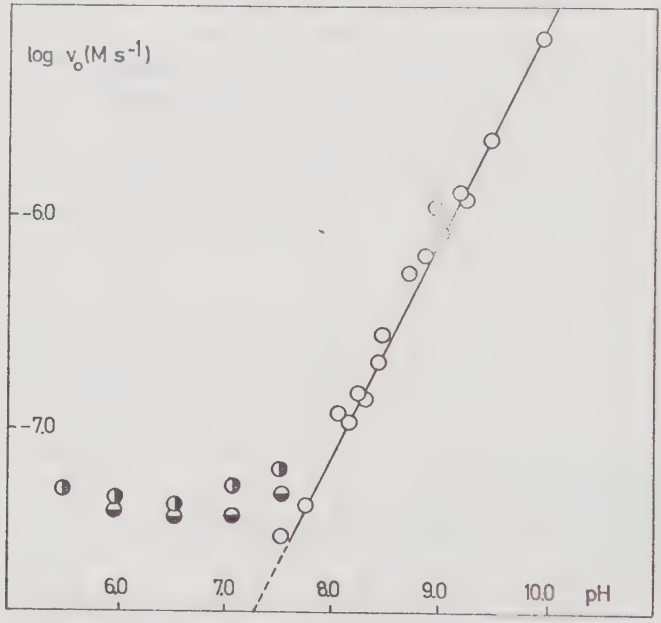


Fig. 4: pH-Abhängigkeit von CoL $[O_2] = 2{,}5\cdot10^{-4}$ m

○ $[Co^{2+}] = 4\cdot10^{-4}$ m , [PEN] = $4{,}4\cdot10^{-4}$ m
v_o berechnet auf $[CoL] = 2{,}9\cdot10^{-4}$ m
pH = 5,5 (0,1 m α-Picolinpuffer)
pH = 6,0 - 8,5 (0,1 m Collidinpuffer)
pH = 8,3 - 10,0 (0,1 m Boratpuffer)

◑ $[Co^{2+}] = 8{,}0\cdot10^{-4}$ m , [PEN] = $8{,}8\cdot10^{-4}$ m
(experimentelle Kurve)

◒ abzüglich Geschwindigkeitsbeitrag von CoL_2 gemäss v_o prop. $[CoL_2]^2$

3.) Konzentrationsabhängigkeiten

a) PEN : Co = 2,2 : 1 Fig. 5)

Untersuchter Bereich: pH = 9,3 - 5,5

$CoL_2 = 5 \cdot 10^{-5} - 6 \cdot 10^{-3}$ m

Von pH = 10 - 8 wurde eine pH-unabhängige Reaktion von CoL_2 gemessen. In diesem Bereich ist es nun auch möglich, die Reaktionsordnung von CoL_2 allein zu messen, da praktisch nur diese Partikel vorliegt, und damit auch die Geschwindigkeitskonstante für CoL_2 zu bestimmen (siehe später).

Resultat:

v_o ist bis zu einer Konzentration von $CoL_2 = 4 \cdot 10^{-4}$ m quadratisch von der Komplexkonzentration abhängig. Bei grösseren Mengen von CoL_2 wird die Reaktionsordnung kleiner.

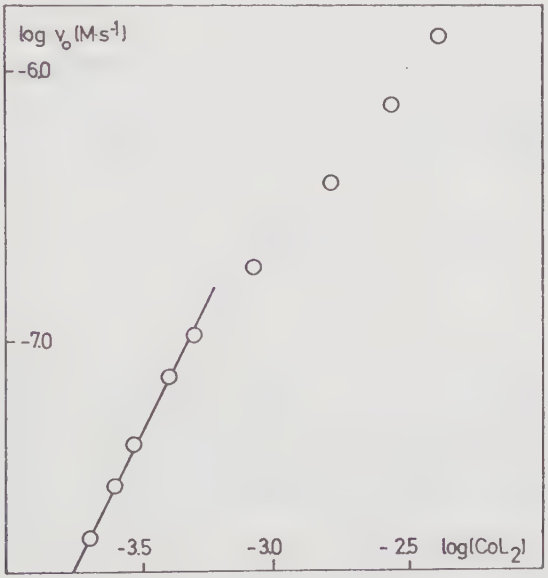


Fig. 5: Konzentrationsabhängigkeit von CoL_2

Co : PEN = 1 : 2,2 , $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ m

pH = 8,7 (0,1 m Boratpuffer) , t = 25° C

b) PEN : Co = 1 : 1

Untersuchter Bereich: pH = 9,0 - 5,5

$CoL = 7{,}7 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-3}$ m

Resultat:

v_o ist proportional der CoL-Konzentration.

4.) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration

Untersuchter Bereich: $O_2 = 5 \cdot 10^{-5} - 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m

pH = 10,0 - 9,0

Resultat:

v_o ist proportional der Sauerstoffkonzentration, und zwar in Gegenwart von CoL und CoL_2.

5.) Auswertung der Messergebnisse

Bei hohem pH (pH ≥ 7,5) ist es ohne weiteres möglich, die experimentellen Befunde durch Geschwindigkeitsbeiträge von CoL und CoL_2 zu erklären. Das gefundene Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$v_o = K_1 \cdot \frac{[CoL] * [O_2]}{[H]} + \frac{k' * [CoL_2]^2 * [O_2]}{k'' + k''' * [CoL_2]} \qquad (1)$$

Bei pH ≤ 7,5 stellt sich heraus, dass eine weitere Partikel auftreten muss; denn setzt man in obiges Geschwindigkeitsgesetz die jeweiligen analytischen Konzentrationen ein und berechnet daraus v_o, so ist dieses v_o in einzelnen Fällen kleiner als die experimentell ermittelte Reaktionsgeschwindigkeit.

Zwei Möglichkeiten sind offensichtlich:

a) Neben einem pH-abhängigen Term von CoL tritt noch ein pH-unabhängiger Beitrag im Geschwindigkeitsgesetz auf.

b) ML_2H , was gleichbedeutend ist mit einem CoN_5-System, ist die reaktive Partikel.

Alle experimentellen Befunde lassen nur den Schluss zu, dass bei tieferem pH ML_2H in Erscheinung tritt und CoL (= CoN_3) unmessbar langsam mit Sauerstoff reagiert:

1.) vgl. die pH-Abhängigkeiten von CoL_2(Fig. 3)
Daraus ist ersichtlich, dass unterhalb von pH = 8 v_o sehr viel schneller kleiner werden müsste, wenn sie der Abnahme der CoL_2-Konzentration entsprechen sollte. Der "überschüssige" Geschwindigkeitsbeitrag kann nicht mit dem pH-abhängigen Beitrag von CoL erklärt werden, da letzterer zu klein ist.

2.) vgl. die pH-Abhängigkeiten von CoL (Fig. 4)
Subtrahiert man vom totalen gemessenen v_o den Beitrag von CoL_2 gemäss Gleichung (1), so wird der Restbetrag der Geschwindigkeit mit sinkendem pH langsam grösser. Hier ist zu berücksichtigen, dass nur die Konzentration von ML_2H grösser wird, wogegen sich diejenigen von CoL und CoL_2 vermindern.

3.) Konzentrationsabhängigkeiten PEN : Co = 2,2 : 1
Untersuchter Bereich: pH = 6,5 - 5,5
$Co = 2{,}0 \cdot 10^{-4} - 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ m
Resultat:
Die Restgeschwindigkeit, welche nach Subtraktion der Beiträge von CoL und CoL_2 gemäss Gleichung (1) übrigbleibt, ist proportional der ML_2H-Konzentration (Fig. 6).

4.) Ligandabhängigkeiten bei kleinem pH
Untersuchter Bereich: pH = 6,5 - 5,5
Resultat:
Je grösser das Verhältnis PEN : Co ist, desto grösser

ist die Reaktionsgeschwindigkeit. Rechnet man die Konzentrationen der vorliegenden Kobalt(II)-Komplexe aus, so stellt man fest, dass bei gleicher CoL-Konzentration v_o umso grösser ist, je grösser der Ligandüberschuss ist, oder anders ausgedrückt: je grösser die ML_2H-Konzentration ist.

Für die Reaktionsordnung von ML_2H ergibt sich folgendes Resultat (Fig. 6): v_o ist proportional der ML_2H-Konzentration. Dies gilt im pH-Bereich von 6,5 - 5,5 bei einer ML_2H-Konzentration von $2,5 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ m.

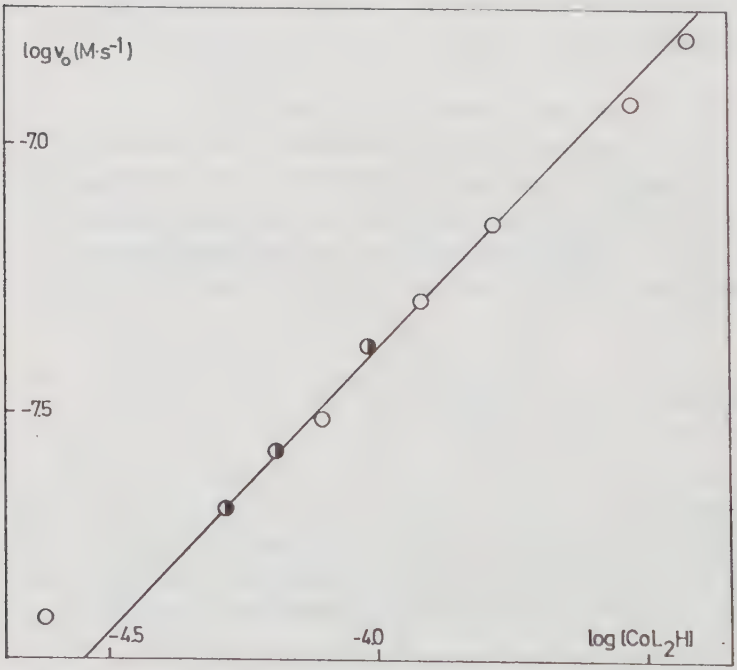


Fig. 6: Konzentrationsabhängigkeit von CoL_2H

Co : PEN = 1 : 2,2 , $[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ m

pH = 5,5 (0,1 m α-Picolinpuffer) , t = 25° C

4.2.4.2. Spektrophotometrische Messungen

Damit wurde versucht, Hinweise dafür zu bekommen, ob die Abnahme der Sauerstoffkonzentration in Lösung auch tatsächlich mit der Bildungsgeschwindigkeit eines Adduktes gleichgesetzt werden darf.
Leider war es nicht möglich, exakte Geschwindigkeitsvergleiche zu erhalten, da der Extinktionskoeffizient der gelben Addukte nicht genau bestimmt werden konnte.

Immerhin wurde qualitativ festgestellt, dass die Halbwertszeiten sowohl der Sauerstoffabnahme wie auch der Bildung des gelben Zwischenproduktes in der gleichen Grössenordnung liegen.

Folgende kinetische Messungen wurden ausgeführt:
Es wurde die pH-Abhängigkeit von Lösungen, welche PEN : Co im Verhältnis 1,1 : 1 und 2,2 : 1 enthielten, gemessen.
Co = $4{,}0 \cdot 10^{-4}$ m
PEN = $4{,}4 \cdot 10^{-4}$ m
Ionenstärke I = 0,1 (KNO_3)
Temperatur: 25° C
Messbereich: pH = 9,2 - 7,5 (0,1 m Borat- bzw. Collidinpuffer)
Wellenlänge: 360 nm

Resultat:
Trägt man log $v_o = \frac{dE}{dt}$ gegen den pH auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung 1,05 $\pm$ 0,1 , d.h. die Bildung des gelben Zwischenproduktes ist umgekehrt proportional der H^+-Aktivität. Dies bestätigt die Befunde am Oxygraph, wonach die Sauerstoffabnahme ebenfalls dieses Verhalten zeigt.

Lösungen, welche nur die Partikel CoL_2 enthielten, zeigten eine pH-unabhängige Reaktion im Bereich von pH = 8,6 - 9,2 , ebenfalls in Analogie zu den Oxygraphversuchen.

4.2.4.3. Reversibilitätsversuche

Es soll festgestellt werden, ob der Sauerstoff nach der Reaktion mit dem Kobalt(II)-Komplex wieder freigesetzt werden kann.

Die Versuche wurden durchwegs am Oxygraphen durchgeführt.

Versuchsanordnung:
Die luftgesättigte Pufferlösung wurde vorgelegt und dazu die saure Kobalt(II)-Komplexlösung gespritzt. Nach variabler Reaktionszeit (1 - 20 Minuten) wurde entweder ein 20-facher Ueberschuss an EDTA zugegeben oder mit $HClO_4$ auf pH = 3 oder pH ≤ 1 angesäuert.

Resultat:
Es gelang in keinem Falle, wieder Sauerstoff freizusetzen; bei Zugabe der Reagenzien hörte die Sauerstoffaufnahme auf.
Ansäuern auf pH ≤ 1 hatte zur Folge, dass die irreversible Autoxidation sehr rasch eintrat (vgl. Spektren 4.2.1.).

Untersuchter Bereich: pH = 6,0 - 10,0
$Co = 4 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ m
PEN : Co = 1,14 : 1 und 2,2 : 1

4.2.4.4. Zusammenfassung und Interpretation der kinetischen Messungen

Das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$v_o = -\frac{d[O_2]}{dt} = K_2 \cdot \frac{[CoL][O_2]}{[H]} + \frac{k'[CoL_2]^2[O_2]}{k'' + k'''[CoL_2]} + K_4[CoL_2H][O_2] \qquad (2)$$

Gleichung (2) kann durch folgende Reaktionsschritte erklärt werden:

1.) Reaktion von CoL

a) $CoL\ aq. \longrightarrow CoLOH + H$ $\qquad K_s$

b) $CoLOH + O_2 \rightleftharpoons CoLO_2OH$ $\qquad k_1 / k_{-1}$

c) $CoLO_2OH + CoL \rightleftharpoons CoLO_2OHCoL$ $\qquad k_2 / k_{-2}$

(A)

Wie aus den Reversibilitätsversuchen zu entnehmen ist, ist k_{-2} sehr klein, d.h. die Dissoziation des Adduktes A in die Kobalt(II)-Komplexe darf vernachlässigt werden.

Theoretische Herleitung des Geschwindigkeitsgesetzes:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_2 \cdot [CoLO_2OH][CoL] \quad . \qquad (3)$$

Steady-state-Näherung:

$$\frac{d[CoLO_2OH]}{dt} = k_1 \cdot [CoLOH][O_2] - k_{-1} \cdot [CoLO_2OH] - k_2 \cdot [CoLO_2OH][CoL] = 0 \qquad (4)$$

Ersetzen der [CoLOH] in Gleichung (4) durch den Massenwirkungsausdruck von Reaktion a), Auflösen der Gleichung (4) nach [$CoLO_2OH$] und Einsetzen in Gleichung (3) ergibt:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2[CoL]^2[O_2] \cdot K_s}{k_{-1}[H] + k_2[H][CoL]} \qquad (5)$$

Reaktion b) sei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, d.h. $k_2 \gg k_{-1}$. Damit vereinfacht sich Gleichung (5) zu:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot K_s \cdot \frac{[CoL][O_2]}{[H]} \qquad (6)$$

Vergleicht man Gleichung (6) mit Gleichung (2), so sieht man, dass $K_2 = k_1 \cdot K_s$.

Aus dem Experiment erhält man: $K_2 = 1{,}15 \pm 0{,}07 \cdot 10^{-8}\ s^{-1}$

2.) Reaktion von CoL_2

a) $CoL_2 + O_2 \rightleftharpoons CoL_2O_2$ $\qquad k_3 / k_{-3}$

b) $CoL_2O_2 + CoL_2 \rightleftharpoons CoL_2O_2CoL_2$ $\qquad k_4 / k_{-4}$

(A)

Auch hier darf k_{-4} vernachlässigt werden, da das Addukt A den Sauerstoff irreversibel fest bindet.

Theoretische Herleitung des Geschwindigkeitsgesetzes: Wenn man die Steady-state-Näherung auf die Konzentration

von CoL_2O_2 anwendet, so ergibt sich:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_4 [CoL_2]^2 [O_2]}{k_{-3} + k_4 [CoL_2]} \qquad (7)$$

Wenn Reaktion b) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, gilt: $k_{-3} \gg k_4[CoL_2]$ bei kleinen Konzentrationen von CoL_2. Damit vereinfacht sich Gleichung (7) zu:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_4}{k_{-3}} \cdot [CoL]^2 [O_2] \qquad (8)$$

Tatsächlich wurde auch gefunden, dass bei einer CoL_2-Konzentration, welche grösser als $4 \cdot 10^{-4}$ m ist, die Reaktionsordnung von CoL_2 kleiner als zwei wird (vgl. Fig.5).

Vergleicht man Gleichung (8) mit Gleichung (2), so sieht man, dass

$$\frac{k'}{k''} = \frac{k_3 \cdot k_4}{k_{-3}} \quad .$$

Der experimentelle Wert beträgt $1{,}85 \pm 0{,}05 \cdot 10^3\ M^{-2}s^{-1}$.

3.) Reaktion von CoL_2H

Das vorhandene Datenmaterial lässt es nicht zu, einen Reaktionsweg zu postulieren, da über die Natur des Adduktes nichts bekannt ist.

Es ist anzunehmen, dass im ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Sauerstoff an CoL_2H koordiniert. Im zweiten Schritt kann CoL_2HO_2 sowohl mit einem weiteren CoL_2H, wie auch mit CoL reagieren.

Immerhin reagierte CoL_2H erwartungsgemäss schneller mit Sauerstoff als das 6-fach koordinierte CoL_2, und zwar bei einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-4}$ m doppelt so schnell.

Der experimentell bestimmte Wert von K_4 (vgl. Gleichung 2) beträgt $1,7 \pm 0,2\ M^{-1}s^{-1}$.

4.3. BPA

4.3.1. Spektren

Experimentelles : siehe Abschnitt 4.2.1.

Oberhalb pH = 8 werden schwach rosafarbene Lösungen des 1:1- und des 2:1-Komplexes durch Einleiten von Sauerstoff zuerst ca. 2 Minuten tiefgelb, danach ca. eine Stunde lang tiefviolett und dann schliesslich rotbraun mit einer Endabsorption bei 490 nm und einem $\varepsilon = 26$ (Fig. 7).

Mit dem Erscheinen des violetten Zwischenproduktes drängte sich der Verdacht auf, dass nicht nur Kobalt, sondern auch der Ligand oxidiert wird. Es wurde deshalb versucht, mit 30-proz. H_2O_2 den Liganden zu oxidieren. Innerhalb 30 Minuten war keine Reaktion zu beobachten.

Ersetzt man aber Kobalt(II) durch Eisen(III), so wird bei pH = 8 im luftgesättigten Boratpuffer wohl Eisenhydroxid ausgefällt; gibt man aber zusätzlich noch H_2O_2 zu, so wird die Lösung augenblicklich violett (Fig. 8) und das Eisen bleibt in Lösung.

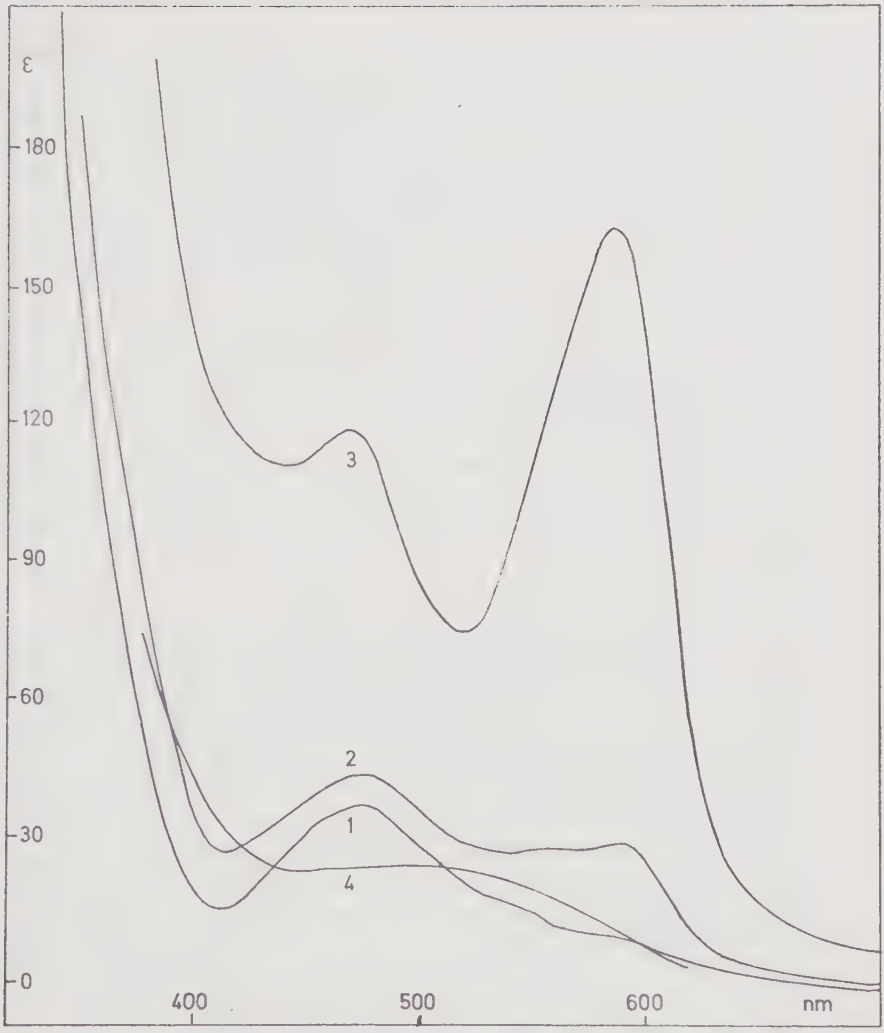


Fig. 7: $[Co^{2+}] = 3{,}5 \cdot 10^{-3}$ m , [BPA] = $7{,}0 \cdot 10^{-4}$ m
pH = 9,5

1) unter N_2

2) 4 min nach Einleitung von O_2

3) 20 min nach Einleitung von O_2

4) Endspektrum nach 2 Wochen

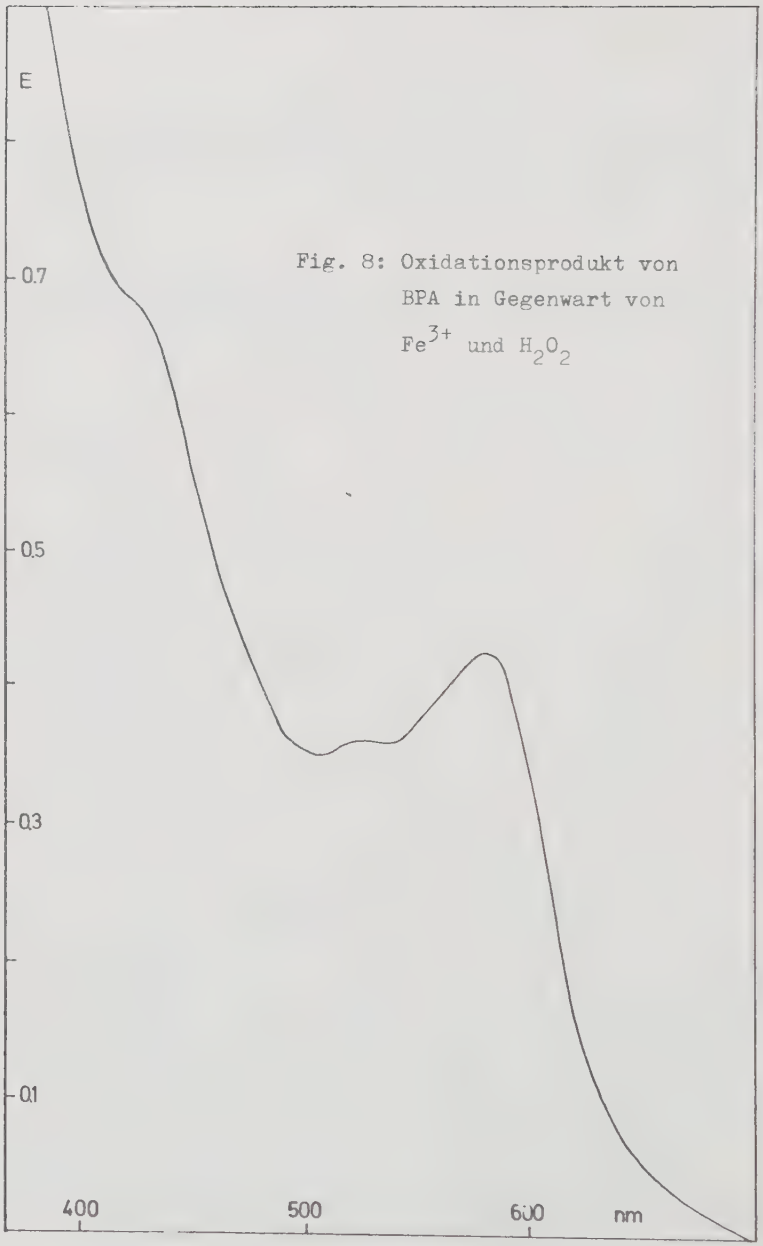


Fig. 8: Oxidationsprodukt von BPA in Gegenwart von Fe^{3+} und H_2O_2

4.3.2. Isolierung von Co-BPA-Komplex als Festkörper

Verwendet man als Grundelektrolyt 0,1 m $NaClO_4$-Lösung, so ist es möglich, aus dieser wässerigen Lösung einen oxigenierten Festkörper zu isolieren, dessen Natur unbekannt ist.

Experiment:
Man legt eine saure, luftgesättigte Lösung vor, welche BPA : Co im Verhältnis 2,3 : 1 in 0,1 m $NaClO_4$ enthält, und titriert mit Natronlauge rasch auf pH = 10,5 . Dies führt zur Ausfällung von feinen blauen Nadeln, welche - nach Abfiltrieren - nach etwa drei Tagen an der Luft braun geworden sind.

4.3.3. Potentiometrische Titrationen unter Sauerstoff

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie in Kapitel 3.4.2., ausser dass während den Titrationen Sauerstoff in die Lösungen geleitet wurde.

In beiden Fällen trat eine pH-Erniedrigung auf: beim Verhältnis 1,3 : 1 ab pH = 3,8 und beim Verhältnis 2,2 : 1 ab pH = 8. Daraus folgt, dass im Laufe der Autoxidation Protonen freigesetzt werden.

4.3.4. Zur Stöchiometrie der Autoxidation

Im pH-Bereich zwischen 8,9 und 9,6 werden sowohl vom 1:1- wie auch vom 2:1-Komplex mehr als ein Mol Sauerstoff pro zwei Mol Kobalt verbraucht. Dies bestätigt die Annahme, dass der Ligand ebenfalls oxidiert wird.

Ueber die Natur des gelben Adduktes können nur Vermutungen angestellt werden: es kann binuklear und es kann doppelt verbrückt sein. Weitere Hinweise werden von den kinetischen Untersuchungen erwartet.

4.3.5. Kinetische Untersuchungen

Alle Untersuchungen wurden am Oxigraphen durchgeführt.
Temperatur: 25° C
Ionenstärke: 0,1 (KNO_3)

1.) pH-Abhängigkeiten

a) BPA : Co = 2,2 : 1

Untersuchter Bereich: pH = 6,0 - 9,6
$CoL_2 = 2 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-4}$ m

Resultat:
Die Anfangsgeschwindigkeit ist pH-unabhängig von pH = 9,5 bis pH = 8,3 . Hier existiert neben CoL_2 keine weitere Kobalt(II)-Komplexpartikel. Unterhalb pH = 8,3 wird v_o kleiner, entsprechend der Abnahme der CoL_2-Konzentration (Reaktionsordnung von CoL_2 siehe später). CoL liefert noch keinen Beitrag, da es auch bei tiefem pH nur in kleinen Mengen vorliegt.

b) BPA : Co = 1,1 : 1

Untersuchter Bereich: pH = 7,4 - 9,5
$CoL = 3 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-4}$ m

Neben CoL liegt noch eine gewisse Menge CoL_2 vor, dessen Geschwindigkeitsbeitrag von der totalen Anfangsgeschwindigkeit zu subtrahieren ist.

Fig. 9 zeigt den Logarithmus von v_o als Funktion des pH, wobei v_o auf eine Konzentration von CoL = $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ m unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit von CoL (vgl. Fig. 10) berechnet wurde.

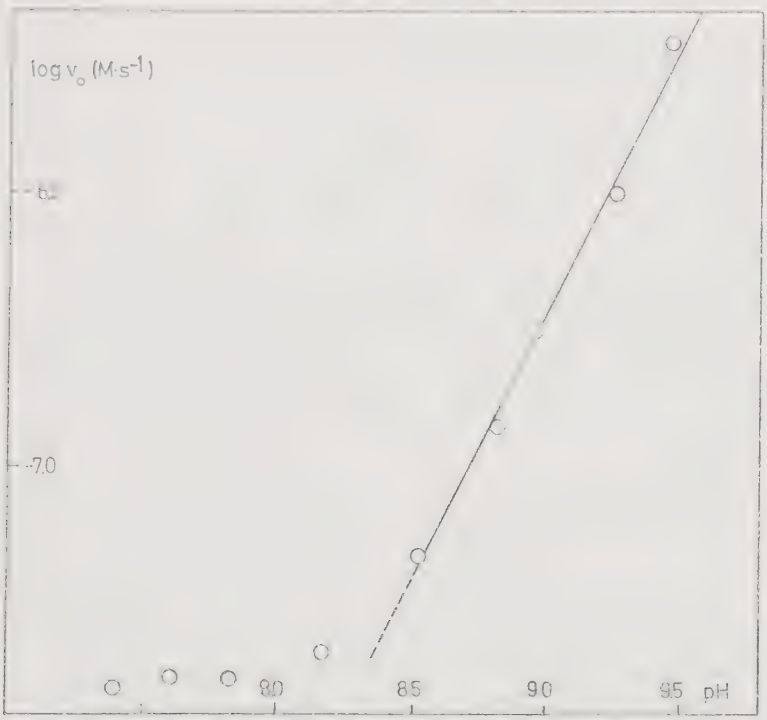


Fig. 9: pH-Abhängigkeit von CoL

[CoL] = $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ m , $[O_2] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m
pH = 7,4 - 8,5 (0,1 m Collidinpuffer)
pH = 8,5 - 9,5 (0,1 m Boratpuffer)
t = 25° C

Resultat:
Die Reaktionsgeschwindigkeit von CoL ist von pH = 8,5 - 9,5 umgekehrt proportional zur Konzentration von H^+. Unterhalb von pH = 8,5 wird v_o pH-unabhängig.

2.) Konzentrationsabhängigkeiten

a) BPA : Co = 2,2 : 1

Untersuchter Bereich: pH = 8,8 - 7,4
$CoL_2 = 8 \cdot 10^{-5} - 9 \cdot 10^{-4}$ m

Resultat:
v_o ist quadratisch von der CoL_2-Konzentration abhängig:

$$v_o = k \cdot [CoL_2]^2$$

b) BPA : Co = 1,1 : 1

Untersuchter Bereich: pH = 8,82 CoL = $10^{-4} - 10^{-3}$ m
(vgl. Fig. 10)
pH $\leq$ 7,82 CoL = $3 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-4}$ m

Resultat:
Im pH-abhängigen Bereich ist die Reaktionsordnung bei einer Konzentration von CoL $\leq 6 \cdot 10^{-4}$ m gleich zwei, oberhalb $8 \cdot 10^{-4}$ m gleich eins. (In Fig. 10 hat die Regressionsgerade für den tiefen Konzentrationsbereich eine Steigung von $1,75 \pm 0,07$.)
Im pH-unabhängigen Bereich ist bei kleinen CoL-Konzentrationen die Reaktionsordnung gleich zwei.

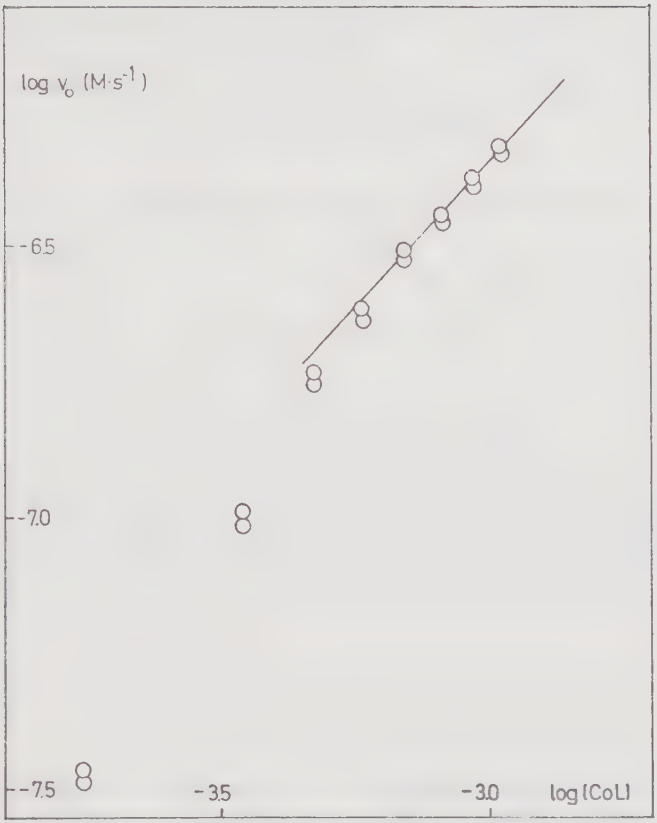


Fig. 10: Konzentrationsabhängigkeit von CoL

$[O_2] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m
pH = 8,82 (0,1 m Boratpuffer)
t = 25° C

Die aufgetragenen v_o-Werte wurden nach Abzug des Geschwindigkeitsbeitrages von CoL_2 erhalten.

3.) Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Sauerstoffkonzentration

Untersuchter Bereich: $O_2 = 10^{-4} - 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m
pH = 8,5 - 9,2

Reaultat:
v_o ist proportional zur Sauerstoffkonzentration.

4.) Reversibilitätsversuche

Experimentelles: vgl. PEN, Abschnitt 4.3.4.2.

Resultat:
Die Versuche wurden mit den Co:BPA-Verhältnissen 2,2 : 1 und 1,1 : 1 durchgeführt, und zwar im pH-Bereich von 8,8 - 9,3 . Es wurde nach jeweils einer Minute Reaktionsdauer EDTA zugegeben: Es gelang nicht, Sauerstoff freizusetzen; es wurde nur beobachtet, dass kein weiterer Sauerstoff mehr aufgenommen wurde.

5.) Zusammenfassung und Interpretation

Das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$v_o = -\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{K_1[CoL]^2[O_2]}{[H](K_2 + [CoL])} + K_3[CoL_2]^2[O_2] + K_4[CoL]^2[O_2] \qquad (1)$$

Es ist folgende Einschränkung zu machen: Die lineare Abhängigkeit von der CoL-Konzentration wurde aus einer Konzentrationsabhängigkeit bei einem einzigen pH (pH = 8,8) erhalten. Es ist möglich, dass die Reaktion

von CoL bei grossen Konzentrationen pH-unabhängig wird. Hingegen wurde diese Proportionalität zwischen v_o und der CoL-Konzentration für PEN, APA und DIEN im pH-abhängigen Bereich bewiesen (siehe später).

Gleichung (1) kann durch folgende Reaktionsschritte erklärt werden:

1.) Reaktion von CoL

a) $CoL\ aq. \rightleftharpoons CoLOH + H$ $\qquad K_s$

b) $CoLOH + O_2 \rightleftharpoons CoLOHO_2$ $\qquad k_1 / k_{-1}$

c) $CoLO_2OH + CoL \rightleftharpoons \underset{(A)}{CoLO_2OHCoL}$ $\qquad k_2 / k_{-2}$

Aus den Reversibilitätsversuchen geht hervor, dass k_{-2} vernachlässigbar klein ist. Wendet man die Steady-state-Näherung auf die Partikel $CoLOHO_2$ an, so erhält man folgendes theoretisches Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 [CoL]^2 [O_2] \cdot K_s}{k_{-1}[H] + k_2[H][CoL]}$$

Reaktion c) sei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, d.h. $k_{-1}[H] \gg k_2[H][CoL]$ bei kleiner CoL-Konzentration.

Daraus folgt:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{K_1 [CoL]^2 [O_2]}{K_2 [H]}$$, was auch tatsächlich in angenäherter Form gefunden wurde.

Dabei ist:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot K_s}{k_{-1}} \qquad \text{und} \quad K_2 = \frac{k_{-1}}{k_2} = 9{,}5 \pm 0{,}9 \cdot 10^{-5}\ M$$

Für grosse CoL-Konzentrationen gilt:

$$k_{-1}[H] \ll k_2[H][CoL] \quad \text{und} \quad \frac{d[A]}{dt} = K_1 \cdot \frac{[CoL][O_2]}{[H]} \quad ,$$

wobei $K_1 = k_1 \cdot K_s = 2{,}9 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-9}\ s^{-1}$.

Diese beiden Terme wurden im experimentellen Geschwindigkeitsgesetz auch gefunden, allerdings unter der oben erwähnten Einschränkung.

Die pH-unabhängige Reaktion von CoL bei niedrigem pH kann damit erklärt werden, dass eine CoL-Partikel mit Sauerstoff reagiert und dann einen weiteren CoL-Komplex im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt koordiniert:

a) $CoL + O_2 \rightleftharpoons CoLO_2$ $\qquad k_5 \,/\, k_{-5}$

b) $CoLO_2 + CoL \rightleftharpoons CoLO_2CoL$ $\qquad k_6 \,/\, k_{-6}$

(A)

Wendet man die Steady-state-Näherung auf die Partikel $CoLO_2$ an, so ergibt sich das theoretische Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_5 \cdot k_6 [CoL]^2 [O_2]}{k_{-5} + k_6[CoL]}$$

b) sei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Der Vergleich mit Gleichung (1) ergibt:

$$K_4 = \frac{k_5 \cdot k_6}{k_{-5}} = 3{,}4 \pm 0{,}3 \cdot 10^2\ M^{-2}s^{-1}$$

2.) Reaktion von CoL_2

a) $CoL_2 + O_2 \rightleftharpoons CoL_2O_2$ $\qquad k_3 / k_{-3}$

b) $CoL_2O_2 + CoL_2 \rightleftharpoons CoL_2O_2CoL_2$ $\qquad k_4 / k_{-4}$

(A)

k_{-4} ist vernachlässigbar klein.

Das theoretische Geschwindigkeitsgesetz lautet bei Anwendung der Steady-state-Näherung auf CoL_2O_2:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_4 [CoL_2]^2 [O_2]}{k_{-3} + k_4 [CoL_2]}$$

Reaktion b) sei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Der Vergleich mit Gleichung (1) ergibt:

$$K_3 = \frac{k_3 \cdot k_4}{k_{-3}} = 7{,}1 \pm 0{,}2 \cdot 10^3 \ M^{-2}s^{-1}$$

4.4. APEN

4.4.1. Spektren

Experimentelles: siehe Abschnitt 4.2.1.

Leitet man in die blassrosafarbene Lösung der Kobalt(II)-Komplexe Sauerstoff ein, so wird diese sofort tiefgelb und ist nach 20 Stunden braunrot. Es bildet sich zuerst eine Schulter bei 380 nm aus, deren Wachstum im wesentlichen nach 10 Minuten beendet ist. Darauf beginnt eine langsame Zunahme der Extinktion bei 520 nm (Fig. 11).

4.4.2. Potentiometrische Titrationen unter Sauerstoff

Die Bedingungen waren dieselben wie in Kapitel 3, ausser dass anstelle von Stickstoff Sauerstoff in die Lösungen geleitet wurde.
Es zeigte sich, dass zusätzliche Protonen freigesetzt werden, sobald die Komplexbildung stattgefunden hat. Eine quantitative Auswertung der Titrationen war nicht möglich, da der Endwert des pH vor der nächsten Zugabe von Natronlauge nicht abgewartet wurde.
Immerhin geben diese Titrationen einen Hinweis darauf, dass die Partikel $CoLO_2OHCoL$ auftreten könnte.

4.4.3. Zur Stöchiometrie der Autoxidation

Es wird mehr als die theoretische Menge Sauerstoff verbraucht, welche zur Ausbildung des Adduktes $CoLOHO_2CoL$ notwendig wäre (pH = 9).
Daraus wird geschlossen, dass der Ligand oxidiert wird. Dies steht in Uebereinstimmung mit der Beobachtung, dass eine saure gealterte Lösung (pH = 2,5), welche Kobalt und APEN enthält, bei Zugabe von Base eine andere Reaktivität gegenüber Sauerstoff hat als eine frisch hergestellte. Nach einem Monat können sogar Folgereaktionen am Oxygraphen festgestellt werden, wobei die Reaktionskurve einen deutlichen Knick zeigt: Auf eine schnelle Sauerstoffaufnahme folgt eine langsame Reaktion.

4.4.4. Kinetische Untersuchungen

Sämtliche kinetischen Messungen wurden am Oxigraphen durchgeführt.

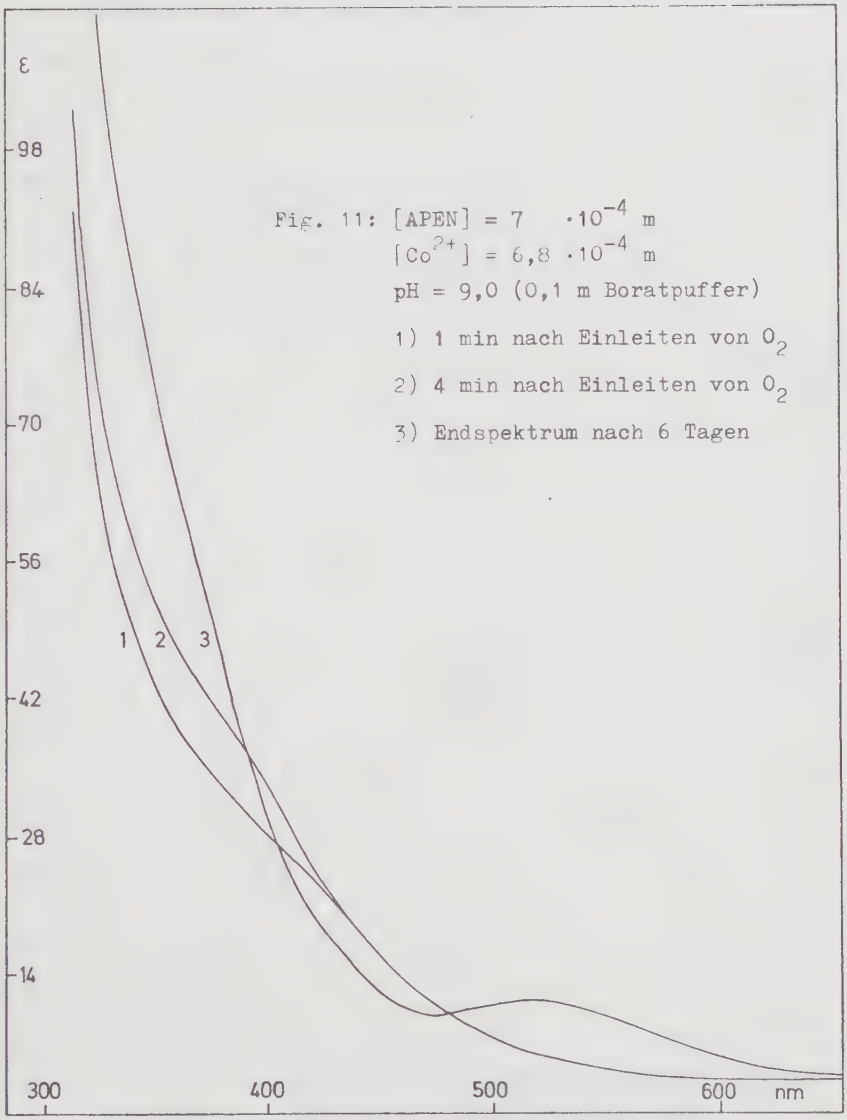


Fig. 11: [APEN] = 7 $\cdot 10^{-4}$ m
$[Co^{2+}]$ = 6,8 $\cdot 10^{-4}$ m
pH = 9,0 (0,1 m Boratpuffer)

1) 1 min nach Einleiten von O_2

2) 4 min nach Einleiten von O_2

3) Endspektrum nach 6 Tagen

4.4.4.1. Konzentrationsabhängigkeiten

APEN : Co = 1,1 : 1 (Fig. 12)

Untersuchter Bereich: pH = 8,1 - 9,6
CoL = $3,5 \cdot 10^{-4}$ - $1,2 \cdot 10^{-3}$ m

Resultat: v_o prop. $[CoL]^2$

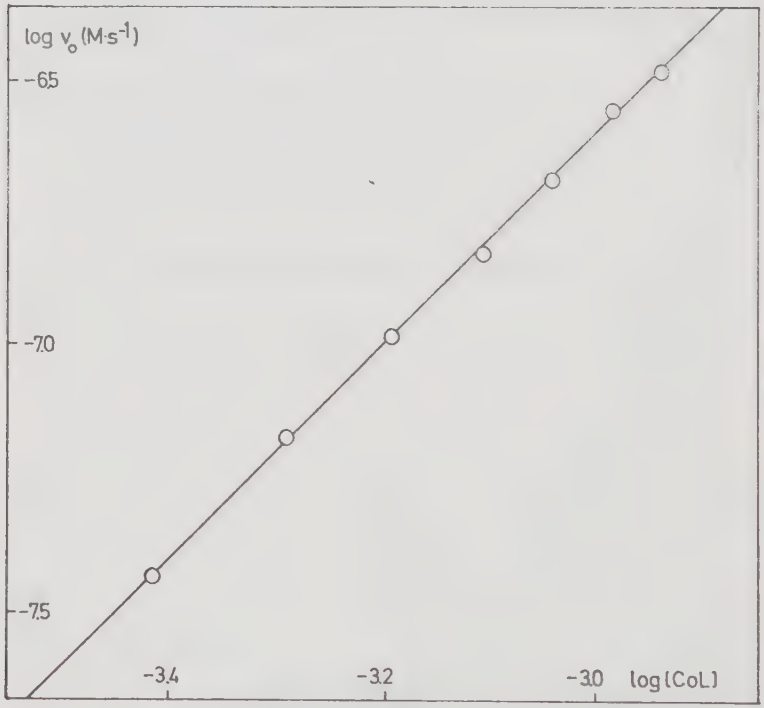


Fig.12: Konzentrationsabhängigkeit von CoL

$[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ m
pH = 8,52 (0,1 m Boratpuffer)
t = 25° C

4.4.4.2. pH-Abhängigkeiten

APEN : Co = 1,1 : 1

Untersuchter Bereich: pH = 8,1 - 9,6

Resultat:
v_o ist von pH = 8,1 - 9,6 umgekehrt proportional der H^+-Aktivität, darüber wird die Reaktionsordnung bezüglich H^+ grösser (Fig. 13).

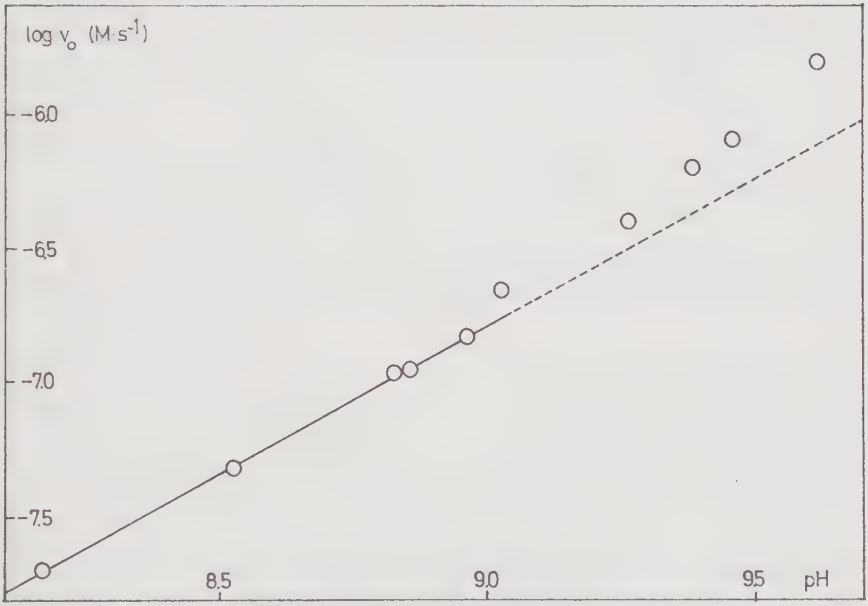


Fig. 13: pH-Abhängigkeit von CoL

$[Co^{2+}] = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$ m , [APEN] $= 4{,}4 \cdot 10^{-4}$ m
[CoL] $= 3{,}9 \cdot 10^{-4}$ m , $[O_2] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m
pH = 8,2 - 8,5 (0,1 m Collidinpuffer)
pH = 8,5 - 9,6 (0,1 m Boratpuffer)
t = 25° C

4.4.4.3. Abhängigkeiten APEN : Co = 2,0 : 1

Sowohl in den Konzentrations- wie auch in den pH-Abhängigkeiten ist kein Geschwindigkeitsbeitrag von CoL_2 feststellbar, da im Maximum 10 % CoL_2 neben CoL auftreten. Die Abhängigkeiten sind deshalb identisch mit denjenigen, welche man erhält, wenn APEN und Kobalt im Verhältnis 1,1 : 1 vorliegen.

4.4.4.4. Zusammenfassung und Interpretation

Das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$$v_o = -\frac{d[O_2]}{dt} = K_1 \cdot \frac{[CoL]^2[O_2]}{[H]} + K_2 \cdot \frac{[CoL]^2[O_2]}{[H]^2} \qquad (1)$$

Gleichung (1) kann durch folgende Reaktionsschritte erklärt werden:

Bei tiefem pH:

a) $CoL\ aq. \rightleftharpoons CoLOH + H$ $\qquad K_s$

b) $CoLOH + O_2 \rightleftharpoons CoLOHO_2$ $\qquad k_1 / k_{-1}$

c) $CoLOHO_2 + CoL \rightleftharpoons CoLOHO_2CoL$ $\qquad k_2 / k_{-2}$

(A)

k_{-2} ist vernachlässigbar klein, da auch bei APEN keine Reversibilität festgestellt werden konnte durch Zugabe von EDTA bei pH = 9.
Wenn man annimmt, Reaktion c) sei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ($k_{-1} \gg k_2$) und die Partikel $CoLOHO_2$ liege in kleinen und praktisch konstanten Konzentrationen

vor, so erhält man folgendes vereinfachtes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2 [CoL]^2 [O_2] \cdot K_s}{k_{-1}[H]}$$

Der Vergleich mit Gleichung (1) ergibt:

$$K_1 = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot K_s}{k_{-1}} = 3{,}96 \pm 0{,}3 \cdot 10^{-6}\ M^{-1}s^{-1}$$

K_s wurde in Kapitel 3 zu $1{,}3 \cdot 10^{-11}$ bestimmt. Daraus folgt:

$$\frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} = 3{,}0 \cdot 10^{5}\ M^{-2}s^{-1}$$

Daneben ist bei hohem pH noch nachstehende Reaktionsfolge möglich:

a) $CoL\ aq. \rightleftharpoons CoLOH + H$ $\qquad K_s$

b) $CoLOH + O_2 \rightleftharpoons CoLOHO_2$ $\qquad k_1 / k_{-1}$

c) $CoLOHO_2 + CoLOH \rightleftharpoons$ Addukt $\qquad k_7 / k_{-7}$

(A)

Wendet man die Steady-state-Näherung auf die Partikel $CoLOHO_2$ an, so ergibt sich:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_7 [CoL]^2 [O_2] \cdot K_s^{\,2}}{k_{-1}[H]^2 + k_7 \cdot K_s [H][CoL]}$$

Der Vergleich mit Gleichung (1) ergibt:

$$k_2 = \frac{k_1 \cdot k_7 \cdot K_s^{\,2}}{k_{-1}} = 2{,}2 \pm 0{,}4 \cdot 10^{-15}$$

K_s wurde bestimmt zu $1{,}3 \cdot 10^{-11}$. Daraus folgt:

$$\frac{k_1 \cdot k_7}{k_{-1}} = 1{,}3 \cdot 10^7 \ M^{-2} s^{-1}$$

Das Verhältnis k_7/k_2 ist ca. 43. Dieser Vergleich zeigt, dass CoLOH schneller als CoL mit $CoLOHO_2$ reagiert. Dies scheint vernünftig, wenn man bedenkt, dass CoLOH eine um eine Einheit verminderte positive Ladung trägt, verglichen mit CoL.

4.5. APA

Auch hier werden die blassrosafarbenen Lösungen der Kobalt(II)-Komplexe beim Einleiten von Sauerstoff zuerst gelb und sind nach drei Tagen rotbraun.

4.5.1. Titrationen unter Sauerstoff

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie in Kapitel 3, ausser dass anstelle von Stickstoff Sauerstoff in die Lösungen geleitet wurde.
Man findet eine pH-Erniedrigung, sobald der Komplex ausgebildet ist (ab pH = 8).

4.5.2. Zur Stöchiometrie der Autoxidation

Es wird ein Mol Sauerstoff pro zwei Mol CoL verbraucht (Messung bei pH = 8,1). Man darf deshalb vermuten, dass das Sauerstoffaddukt binuklear sein wird.

4.5.3. Kinetische Untersuchungen

Alle kinetischen Messungen wurden am Oxigraphen durchgeführt, und zwar mit den beiden Verhältnissen APA : Co = 2,25 : 1 und 1,1 : 1. Die Ergebnisse waren jeweils identisch. Dies bedeutet, dass unter diesen Bedingungen nur ein reaktiver Komplex auftritt. Dies muss der 1:1-Komplex sein, was auch aus den potentiometrischen Titrationskurven hervorgeht (vgl. Kapitel 3).

4.5.3.1. Konzentrationsabhängigkeit

Untersuchter Bereich: $CoL = 2 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ m
pH = 7,6 - 9,2

Resultat: v_o prop. [CoL] (Fig. 14)

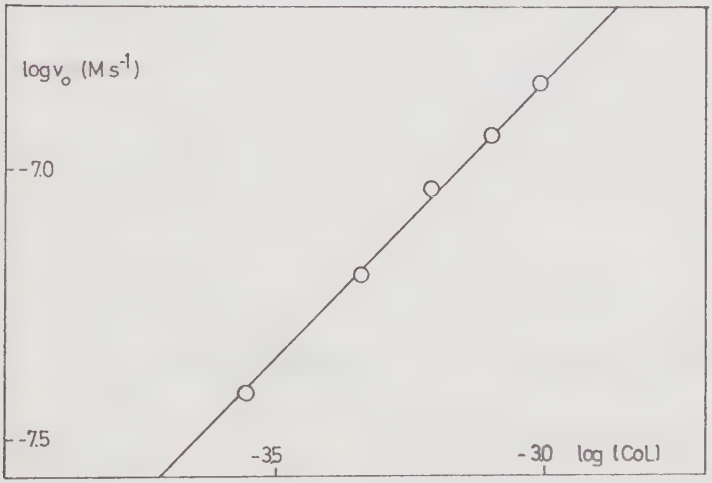


Fig. 14: Konzentrationsabhängigkeit von CoL

APA : Co = 2,2 : 1
$[O_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ m
pH = 8,92 (0,1 m Boratpuffer)
t = 25° C

4.5.3.2. pH-Abhängigkeiten

Untersuchter Bereich: pH = 7,7 - 9,2

$CoL = 2{,}5 \cdot 10^{-4} - 3{,}5 \cdot 10^{-4}$ m

Resultat:

Die Anfangsgeschwindigkeit ist umgekehrt proportional der H^+-Aktivität (Fig. 15).

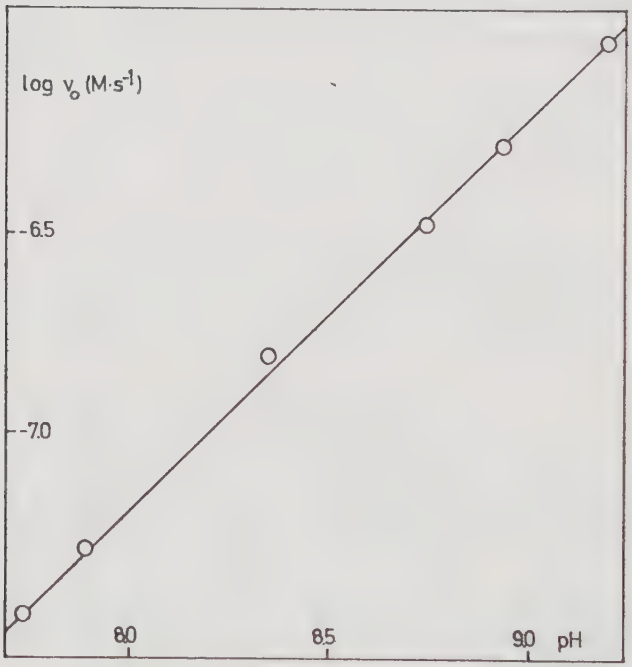


Fig. 15: pH-Abhängigkeit von CoL

APA : Co = 1,1 : 1

$[Co^{2+}] = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$ m , [APA] $= 8{,}8 \cdot 10^{-4}$ m

[CoL] $= 2{,}7 \cdot 10^{-4}$ m , $[O_2] = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$ m

pH = 7,7 - 7,9 (0,1 m Collidinpuffer)

pH = 8,3 - 9,2 (0,1 m Boratpuffer)

t = 25° C

4.5.3.3. Zusammenfassung und Interpretation

Man findet folgendes experimentelles Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_o = -\frac{d[O_2]}{dt} = K \cdot \frac{[CoL][O_2]}{[H]}$$

Dieses Gesetz kann durch folgende Reaktionsschritte erklärt werden:

a) $CoL\ aq. \rightleftharpoons CoLOH + H$ $\qquad K_s$

b) $CoLOH + O_2 \rightleftharpoons CoLOHO_2$ $\qquad k_1 / k_{-1}$

c) $CoLOHO_2 + CoL \rightleftharpoons CoLOHO_2CoL$ $\qquad k_2 / k_{-2}$

(A)

Eine Dissoziation des Adduktes in die Ausgangsprodukte konnte durch Zugabe von EDTA nicht festgestellt werden (pH = 8,7 , Reaktionsdauer: 1 Minute). Somit erhält man, wenn man annimmt, Reaktion b) sei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und $CoLOHO_2$ liege in kleinen und praktisch konstanten Konzentrationen vor, folgendes theoretisches Gesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[O_2]}{dt} = k_1 \cdot K_s \cdot \frac{[CoL][O_2]}{[H]}$$

Im Experiment findet man: $K = k_1 \cdot K_s = 9{,}0 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-9}\ s^{-1}$

4.6. DIEN

Das Verhalten des Co-DIEN-Systems wurde schon teilweise von Wilkins und Mitarbeitern [13] untersucht. Sie arbei-

teten mit hohen DIEN:Co-Verhältnissen, sodass nur der 2:1-Komplex vorlag. Oberhalb pH = 9 fanden sie aus kinetischen Daten folgendes Reaktionsschema:

a) $CoL_2 + O_2 \rightleftharpoons CoL_2O_2$ $\quad k_3 / k_{-3}$

b) $CoL_2O_2 + CoL_2 \rightleftharpoons CoL_2O_2CoL_2$ $\quad k_4 / k_{-4}$

Unterhalb pH = 9 fanden sie mit sinkendem pH eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Dieser Befund wurde mit dem Vorliegen einer protonierten Partikel $Co(DIEN)(DIENH)^+$ erklärt.

Beobachtungen von Fallab [39] liessen aber vermuten, dass auch der 1:1-Komplex reaktiv sei. Dies soll nun im Folgenden gezeigt werden.

4.6.1. Kinetische Messungen

Alle Messungen wurden auf einem Stopped-Flow-Gerät durchgeführt. Es wurde die Extinktionsänderung bei 360 nm verfolgt.

4.6.1.1. Ligandabhängigkeiten

Untersuchter Bereich: pH = 8,3 - 10,5

Co = $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ - $7{,}5 \cdot 10^{-5}$ m

Verhältnisse DIEN : Co = 1 : 1 bis 10 : 1

Resultat:

Oberhalb pH = 9 nimmt mit Verkleinerung des Co:DIEN-Verhältnisses die Reaktionsgeschwindigkeit zu und bei pH = 9 ist keine Veränderung festzustellen (Co = ca.$4 \cdot 10^{-5}$m).

Das bedeutet, dass auch CoL gegenüber Sauerstoff reaktiv ist und dass CoL und CoL_2 bei pH = 9 und gleicher Konzentration ungefähr gleich schnell reagieren.

4.6.1.2. pH-Abhängigkeiten

Untersuchter Bereich: pH = 8,3 - 10,5
Co = $1,5 \cdot 10^{-5}$ - $7,5 \cdot 10^{-5}$ m
Verhältnisse DIEN : Co = 1 : 1 bis 10 : 1

Resultat:
Die Reaktion des $Co(DIEN)_2$-Komplexes ist pH-unabhängig bis pH = 9 und wird dann mit sinkendem pH langsam grösser.
Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme von Co(DIEN) ist umgekehrt proportional der H^+-Aktivität.

4.6.1.3. Konzentrationsabhängigkeiten

Untersuchter Bereich: pH = 8,3 - 10,3
Co = $1,5 \cdot 10^{-5}$ - $7,5 \cdot 10^{-5}$ m
Verhältnisse DIEN : Co = 1 : 1 bis 10 : 1

Resultat:
Die Reaktionsordnung von $Co(DIEN)_2$ ist gleich zwei, diejenige von Co(DIEN) gleich eins.

4.6.1.4. Zusammenfassung und Interpretation

In Ergänzung zur Arbeit von Wilkins wurde folgendes experimentelles Geschwindigkeitsgesetz gefunden:

$$v_o = -\frac{d[O_2]}{dt} = K_1 \cdot \frac{[CoL][O_2]}{[H]} + K_2 \cdot [CoL_2]^2[O_2]$$

Die zu postulierenden Reaktionsschritte sind (vgl. mit z.B. PEN):

a) $CoL\ aq. \rightleftharpoons CoLOH + H$ $\qquad K_s$

b) $CoLOH + O_2 \rightleftharpoons CoLOHO_2$ $\qquad k_1 / k_{-1}$

c) $CoLOHO_2 + CoL \rightleftharpoons CoLOHO_2CoL$ $\qquad k_2 / k_{-2}$

$K_1 = k_1 \cdot K_s$ berechnet sich zu $10^{-7}\ s^{-1}$.

$K_2 = 4{,}8 \cdot 10^6\ M^{-2}s^{-1}$ in Uebereinstimmung mit (13).

5. DISKUSSION

5.1. Reaktionsfolgen

Insgesamt wurden in der vorliegenden Arbeit vier Kobalt(II)-Komplexsysteme gefunden, welche messbar rasch mit Sauerstoff reagieren:

5.1.1. CoL_2

In allen untersuchten Fällen, in welchen ein 1:2-Kobalt(II)-Komplex ausgebildet wird, d.h. das Zentralatom mit sechs Stickstoffdonoren koordiniert ist (BPA, PEN, DIEN), reagiert eine Kobalt(II)-Komplexpartikel in einer schnellen, reversiblen Reaktion mit Sauerstoff, und im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt findet Ausbildung eines binuklearen Adduktes statt.

Reaktionsfolge:

a) $CoL_2 + O_2 \rightleftarrows CoL_2O_2$ $\qquad k_3 / k_{-3}$

b) $CoL_2O_2 + CoL_2 \rightleftarrows CoL_2O_2CoL_2$ $\qquad k_4 / k_{-4}$

Obige Reaktionsfolge wird gestützt durch den Befund, dass bei hohen CoL_2-Konzentrationen die quadratische Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit in eine lineare übergeht (vgl. PEN).

5.1.2. CoLOH

Alle untersuchten Liganden bilden mit Kobalt(II) 1:1-Komplexe aus, welche mit Sauerstoff reagieren, und zwar

in den meisten Fällen in einer pH-abhängigen Reaktion. Die einzige Ausnahme bildet BPA, welches bei tiefem pH zusätzlich noch eine pH-unabhängige Reaktion zeigt.

Prinzipiell kann man die pH-Abhängigkeit auf mehrere Arten erklären. Drei Möglichkeiten sind offensichtlich:

1.) Die dreizähnigen Liganden verhalten sich bei tiefem pH wie zweizähnige Amine (analog zu Aethylendiamin oder 2-Aminomethylpyridin), wobei der dritte Stickstoff protoniert ist. Eine solche Partikel konnte auch tatsächlich bei PEN nachgewiesen werden. Wenn man dann annimmt, ein CoN_2-System reagiere unmessbar langsam mit Sauerstoff und erst das CoN_3-System sei reaktiver, muss folgendes vorgelagertes Gleichgewicht postuliert werden:

$$CoN_2 - NH \rightleftharpoons CoN_3 + H \qquad K_s$$

Dies bedeutet, dass bei höherem pH eine pH-unabhängige Reaktion erwartet werden dürfte.

Die Partikel CoN_2-NH konnte nur bei PEN nachgewiesen werden. Allerdings war es nicht möglich, ihr einen Geschwindigkeitsanteil zuzuordnen, da die Reaktivität bei tieferem pH durch die Partikeln CoL_2 und CoL_2H befriedigend erklärt werden konnte.

Bei den Liganden BPA, APEN und APA konnte kein CoN_2-NH gefunden werden, d.h. deren Konzentrationen müssen kleiner als ca. 3 % der total möglichen Komplexkonzentration sein, da sie sonst potentiometrisch erfasst worden wären. Deshalb kann bei hohem pH, bei welchem die Abhängigkeiten durchwegs gemessen wurden, überhaupt keine protonierte Partikel mehr vorliegen, da dann der dritte Stickstoff sicher deprotoniert ist.

2.) Eine CoL-Komplexpartikel reagiert in einem ersten Schritt zu $CoLO_2$. Durch die Koordination des Sauerstoffmolekels wird das Zentralatom "azidifiziert", d.h. es tritt darauf Hydrolyse ein. Im nächsten Schritt wird das binukleare Addukt ausgebildet:

a) $CoL + O_2 \rightleftharpoons CoLO_2$ $\qquad k_1 / k_{-1}$

b) $CoLO_2 \rightleftharpoons CoLOHO_2 + H$ $\qquad K_s$

c) $CoLOHO_2 + CoL \rightleftharpoons \underset{(A)}{CoLOHO_2CoL}$ $\qquad k_2 / k_{-2}$

Unter der Annahme, dass k_{-2} vernachlässigbar klein ist, findet man nach Anwendung der Steady-state-Näherung auf die Konzentration von $CoLOHO_2$ das folgende Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{K_s \cdot k_1 \cdot k_2 [CoL]^2 [O_2]}{k_{-1}[H] + k_2 \cdot K_s [CoL]}$$

Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

$$k_2 \cdot K_s [CoL] \gg k_{-1}[H] \text{ , d.h. } \frac{d[A]}{dt} = k_1 [CoL][O_2] \qquad (1)$$

und

$$k_{-1}[H] \gg k_2 \cdot K_s [CoL] \text{ , d.h. } \frac{d[A]}{dt} = \frac{K_s \cdot k_1 \cdot k_2 [CoL]^2 [O_2]}{k_{-1}[H]} \qquad (2)$$

Von den untersuchten Komplexsystemen zeigen deren zwei im experimentellen Geschwindigkeitsgesetz einen Term gemäss Gleichung (2). Es sind dies APEN und BPA. Daneben zeigt BPA aber auch eine lineare Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der Komplexkonzentration im pH-abhängigen Bereich.

3.) Für die Mehrzahl der untersuchten Systeme (PEN, DIEN, APA) aber können die kinetischen Daten ausschliesslich durch das untenstehende Reaktionsschema erklärt werden:

a) $CoL\ aq. \rightleftharpoons CoLOH + H$ $\qquad K_s$

b) $CoLOH + O_2 \rightleftharpoons CoLOHO_2$ $\qquad k_1 / k_{-1}$

c) $CoLOHO_2 + CoL \rightleftharpoons CoLOHO_2CoL$ $\qquad k_3 / k_{-3}$

oder:

d) $CoLOHO_2 + CoLOH \rightleftharpoons Addukt$ $\qquad k_7 / k_{-7}$

In allen untersuchten Fällen (einschliesslich APEN und BPA) konnte das Hydrolysenprodukt von CoL potentiometrisch nachgewiesen werden. Wir nehmen deshalb an, dass alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten 1:1-Komplexe nach obenstehendem Schema reagieren. In Kapitel 4 wurde gezeigt, wie die experimentellen Daten von APEN und BPA in obigem Sinne zu interpretieren sind.

Es war zu erwarten, dass bei hohem pH eine quadratische Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der H^+-Aktivität auftreten würde. Diese Abhängigkeit wurde nur bei APEN gefunden, und zwar ab pH = 9,3. Dass die Reaktion $CoLOHO_2 + CoLOH \rightarrow$ Addukt begünstigt sein sollte gegenüber $CoLOHO_2 + CoL \rightarrow$ Addukt geht schon daraus hervor, dass die hydrolysierte Partikel eine um eine Einheit verminderte positive Ladung besitzt. Es wurde auch für erstere Reaktion eine grössere bimolekulare Geschwindigkeitskonstante gefunden als für letztere (siehe Kapitel 4).

5.1.3. CoL

Nur bei einem Liganden, nämlich BPA, konnte eine pH-unabhängige Reaktion des 1:1-Komplexes festgestellt werden. Diese pH-Unabhängigkeit tritt bei tiefem pH, ab ca. pH = 8,1 auf. Bei PEN und APEN konnte auch bei noch tieferem pH kein messbarer Geschwindigkeitsanteil gefunden werden.

Aus den kinetischen Daten folgt, dass das Sauerstoffaddukt auch hier binuklear sein muss:

a) $CoL + O_2 \rightleftharpoons CoLO_2$ $\quad k_5 / k_{-5}$

b) $CoLO_2 + CoL \rightleftharpoons CoLO_2CoL$ $\quad k_6 / k_{-6}$

5.1.4. CoL_2H

Hinweise für die Reaktivität dieser Partikel findet man in der Arbeit von Wilkins und Mitarbeitern [13] über Co-DIEN-Komplexe. Sie finden bei grossem Ligandüberschuss eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit sinkendem pH. Dieses Ergebnis wird mit dem Vorliegen eines Kobalt(II)-Komplexes erklärt, bei welchem durch die zwei DIEN-Liganden nur fünf Koordinationsstellen von Kobalt(II) durch Aminstickstoff besetzt sind. Der sechste Ligand ist protoniert und koordiniert deshalb nicht. Es ist nun verständlich, dass CoL_2H schneller reagiert als CoL_2, da das Wassermolekel, welches an der sechsten Koordinationsstelle gebunden ist, schneller substituiert werden kann als ein Stickstoffatom, welches zusätzlich noch Teil eines Chelatringes ist.

Bei PEN konnte dieser protonierte Komplex potentiometrisch nachgewiesen werden. Auch konnte man ihm bei der Auswertung der kinetischen Versuche einen Geschwindigkeitsbeitrag zuordnen. Allerdings ist es nicht möglich, aus dem

vorhandenen Datenmaterial ein vollständiges Reaktionsschema anzugeben. Immerhin steht fest, dass CoL_2H in einem ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt mit Sauerstoff reagiert:

$$CoL_2H + O_2 \rightleftharpoons CoL_2HO_2$$

Danach kann die binukleare Addukt bildung erfolgen, indem entweder ein weiteres CoL_2H-Molekül oder aber ein 1:1-Komplex (CoL) angelagert wird.

Die letztere Möglichkeit scheint uns wahrscheinlicher zu sein, da CoL im untersuchten Bereich jeweils im Ueberschuss vorlag, und auch die sterische Hinderung kleiner ist. In diesem Falle wäre auch eine zusätzliche Verbrükkung mit dem nicht koordinierten Arm eines Liganden möglich. Dabei würde eine Partikel der Art entstehen, wie sie von Fallab schon früher postuliert wurde (Fig. 16) [39].

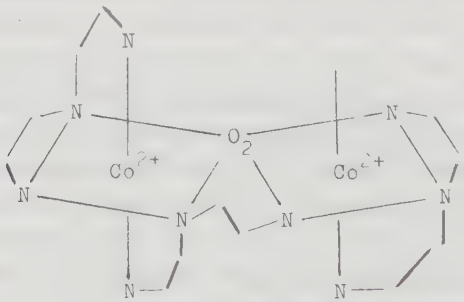


Fig. 16

5.2. Reaktivität der Kobalt(II)-Komplexe gegenüber Sauerstoff

Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Komplexpartikel gegenüber Sauerstoff nimmt in folgender Reihenfolge ab:

$CoLOH \gg CoL_2H > CoL_2 > CoL$

Die quantitativen Zusammenhänge werden in untenstehenden Tabellen aufgezeigt.

5.2.1. Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von CoL_2

Das Geschwindigkeitsgesetz lautet: $v_o = k[CoL_2]^2[O_2]$

Ligand	k ($M^{-2}s^{-1}$)
DIEN	$4{,}8 \cdot 10^6$
PEN	$1{,}85 \pm 0{,}05 \cdot 10^3$
BPA	$7{,}1 \pm 0{,}2 \cdot 10^3$
APEN, APA	kein CoL_2

Eigentlich wurde erwartet, dass PEN schneller reagiert als BPA, weil PEN der dem DIEN ähnlichste Ligand ist. Offensichtlich ist nun der 1:2-Komplex von BPA kinetisch labiler als derjenige von PEN. Dies zeigt sich auch bei den Titrationskurven (vgl. Kapitel 3): Bei gleichem Kobalt:Ligand-Verhältnis und gleichen Kobalt- und Ligandkonzentrationen tritt bei BPA Hydrolyse ein, d.h. eine Koordinationsstelle wird teilweise durch OH^- ersetzt, während man dies bei PEN noch nicht beobachten kann.

Es drängt sich noch der Vergleich mit der pH-unabhängigen Reaktion des 1:1-Komplexes von BPA auf, da dieser nach dem gleichen Schema reagiert wie der 1:2-Komplex.

Das experimentelle Geschwindigkeitsgesetz lautet:

$v_o = k[CoL]^2[O_2]$

$k = 3{,}4 \pm 0{,}3 \cdot 10^2\ M^{-2}s^{-1}$, d.h. dieser 1:1-Komplex reagiert ca. 20 Mal langsamer als der 1:2-Komplex von BPA.

5.2.2. Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der 1:1-Komplexe

k ist definiert als $k = \frac{v_o \cdot [H]}{[CoL][O_2]}$

Ligand	k (s^{-1})
DIEN	10^{-7}
PEN	$1{,}15 \pm 0{,}07 \cdot 10^{-8}$
BPA	$2{,}9 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-9}$
APEN	Es wurde keine lineare Abhängigkeit von [CoL] gefunden.
APA	$9{,}0 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-9}$

Wie in Kapitel 4 gezeigt wurde, ist $k = k_1 \cdot K_s$, wobei

$K_s = \frac{[CoLOH][H]}{[CoL]}$

und k_1 die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion $CoLOH + O_2 \longrightarrow CoLOHO_2$ bedeutet.

k_1 kann nur abgeschätzt werden, da die Hydrolysenkonstanten nicht (DIEN) oder nicht exakt (BPA, APA, PEN) bestimmt wurden (vgl. Kapitel 3).

Folgende Konstanten wurden berechnet:

Ligand	K_s
PEN	$2 \cdot 10^{-13}$
BPA	$2 \cdot 10^{-12}$
APEN	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$
APA	$1 \cdot 10^{-10}$

Dazu sind folgende Einschränkungen zu machen:
Der Wert der Konstanten für den 1:1-Komplex von PEN ist ungenau. Er konnte nicht exakt bestimmt werden, da es infolge Ausfällung von Kobalthydroxid unmöglich war, bis zu einem hohen pH zu titrieren, wo CoLOH in grossen Konzentrationen vorliegt und der experimentelle Fehler weniger ins Gewicht fällt.

K_s von BPA ist die Hydrolysenkonstante des 2:1-Komplexes:

$$K_s = \frac{[CoL_2OH] \cdot H]}{[CoL_2]}$$

Bei APA rührt die grosse Hydrolysentendenz daher, dass infolge schlechter Komplexbildung noch CoOH vorliegt und die beiden Komponenten nicht separat gemessen werden konnten.
Eine Abschätzung der Konstanten ist schwierig, denn es gilt, gleichzeitig drei Faktoren gegeneinander abzuwägen: Je basischer ein Ligand ist, desto weniger Hydrolyse wird auftreten, und durch thermodynamische und kinetische Stabilität wird sie ebenfalls verhindert.

Für $Co(TRIEN)^{2+}$ wurde eine Hydrolysenkonstante von $6{,}3 \cdot 10^{-12}$ gefunden [18]. Vergleicht man die Systeme TRIEN, PEN und DIEN ohne Berücksichtigung der kinetischen Stabilität miteinander, so folgt aus den erwähnten Kriterien, dass die 1:1-Komplexe von DIEN und PEN etwa gleich stark hydrolysieren: DIEN ist basischer als PEN, dafür ein etwas schlechterer Komplexbildner. Beide werden aber eine grössere Hydrolysentendenz als $Co(TRIEN)^{2+}$ zeigen, da im Co(TRIEN)-Komplex ein Stickstoffatom mehr koordiniert ist.

Für BPA gilt, dass der 1:1-Komplex sicher grössere Hydrolysentendenz aufweist als der 2:1-Komplex.

Bei APA ist die berechnete Hydrolysenkonstante zu gross, da auch das unkomplexierte Metall hydrolysiert.

Aus den angeführten Ueberlegungen ergibt sich ein durchschnittlicher Wert für $K_s \sim 10^{-11}$. Daraus folgt für k_1:

Ligand	$k_1 (M^{-1}s^{-1})$
DIEN	$\sim 10^4$
PEN	$\sim 10^3$
BPA	$\sim 3 \cdot 10^2$
APA	$\sim 9 \cdot 10^2$

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass ein Pyridinring die Reaktion des Komplexes mit Sauerstoff hemmt; die Einführung eines weiteren Ringes bewirkt dies in noch grösserem Masse. Die Ausnahme von APA ist nur scheinbar, da die Hydrolysentendenz von $Co(APA)^{2+}$ grösser ist als diejenige von $Co(BPA)^{2+}$ (siehe oben).

5.2.3. Abschätzung der bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Co(PEN) mit Sauerstoff

Das Co-PEN-System lässt einen Vergleich zwischen den oben bestimmten bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten des 1:1-Komplexes mit einer Konstanten aus der Reaktionsfolge des 2:1-Komplexes zu.

Aus den kinetischen Daten wurde für $Co(PEN)_2$ folgendes Reaktionsschema gefunden (vgl. Kapitel 4):

$$CoL_2 + O_2 \rightleftharpoons CoL_2O_2 \qquad k_3 / k_{-3}$$
$$CoL_2O_2 + CoL_2 \rightleftharpoons CoL_2O_2CoL_2 \qquad k_4 / k_{-4}$$

(A)

Daraus folgt das Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_4 [CoL_2]^2 [O_2]}{k_{-3} + k_4 [CoL_2]}$$

Zwei Fälle können unterschieden werden:

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_3 \cdot k_4}{k_{-3}} \cdot [CoL_2]^2 [O_2] \qquad \text{und}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_3 [CoL_2][O_2]$$

Dabei ist der letztere Fall ein Grenzfall: er wurde unter den experimentellen Bedingungen nicht ganz erreicht, sodass eine direkte Bestimmung von k_3 unmöglich ist.

$$\frac{k_3 \cdot k_4}{k_{-3}} = 1{,}85 \cdot 10^3 \ M^{-2} s^{-1} \qquad \text{(siehe oben)}$$

Solange das Verhältnis $k_4/k_{-3} \leq 50$ ist, ist $k_{-3} \gg k_4[CoL_2]$, wenn $[CoL_2] \leq 4 \cdot 10^{-4}$ m, und die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit von der CoL_2-Konzentration ist quadratisch.

Bei grösseren Konzentrationen wird die Reaktionsordnung kleiner. Es folgt: $k_3 \leq 40\ M^{-1}s^{-1}$

Vergleicht man diesen Wert mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Reaktion $CoL + O_2 \longrightarrow CoLOHO_2$, so sieht man, dass $Co(PEN)_2$ sehr viel langsamer reagiert als CoLOH.

5.2.4. Vergleich mit neueren kinetischen Arbeiten

In allen bis jetzt untersuchten Autoxidationsreaktionen von Kobalt(II)-Komplexen mit Polyaminen, Peptiden und Aminosäuren wurde ein binukleares Sauerstoffaddukt als Zwischenprodukt vor der Weiteroxidation zu Kobalt(III)-Komplexen gefunden.

Hingegen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von System zu System sehr verschieden. Verfolgt man die Reaktivität in der Reihe $Co(DIEN)_2$ (= CoN_6), Co(TETREN) (= CoN_5) vgl.[40], Co(TRIEN)OH (= CoN_4OH) vgl. [18], Co(DIEN)OH (= CoN_3OH), so ist diese umso kleiner, je mehr Stickstoffatome koordiniert sind. In CoN_3-Systemen, in welchen die übrigen Koordinationsstellen mit Wasser besetzt sind, wird sie wieder kleiner (vgl. BPA).

Veränderung der Liganden führt ebenfalls zu schwer voraussagbaren Resultaten: Co(PEN)OH reagiert etwa gleich schnell wie Co(TRIEN)OH ($k_1 = 2{,}5 \cdot 10^4\ M^{-1}s^{-1}$). Immerhin scheint sich doch die früher angedeutete Hypothese zu bestätigen [14], dass mit zunehmender Basizität die Reaktivität gegenüber Sauerstoff bei gleicher Zahl gebundener Ligandatome grösser wird (vgl. Tabelle S. 82). In der Reihenfolge DIEN > PEN > BPA > APA wird die Basizität kleiner.

5.3. Zur Stabilität und Struktur der Sauerstoffaddukte

5.3.1. Stabilität gegenüber Weiteroxidation

Als massgebende Kriterien für die Zeitangaben in untenstehender Tabelle wurden im Falle von PEN, BPA und APEN die Konstanz der Spektren (vgl. Kapitel 4), für PEN zusätzlich noch die pH-Stat-Versuch und für DIEN die Reversibilitätsversuche von Wilkins [13] verwendet.

Ligand	CoL_2	CoL	Konzentrationen
DIEN	< 1 min	-	$3 \cdot 10^{-4}$ - 10^{-2} m
PEN	2 min	20-30 min	$5 \cdot 10^{-3}$ m
BPA	< 2 min	2 min	$2 \cdot 10^{-3}$ m
APEN	-	2 min	$2 \cdot 10^{-3}$ m

(pH = 9, 0,1 m Boratpuffer, Temperatur: 25° C, I = 0,1 , KNO_3)

Die geringe Stabilität des Sauerstoffadduktes von BPA rührt daher, dass sofort nach der Ausbildung des gelben Adduktes eine Folgereaktion eintritt, wobei der Ligand oxidiert wird.

APEN reagiert bei pH = 9 nach einem anderen Mechanismus als PEN: Aus den kinetischen Versuchen folgt, dass die Ausbildung eines binuklearen Adduktes durch Reaktion von $CoLO_2OH$ mit CoLOH erfolgen muss. Dabei muss nicht notwendigerweise eine zusätzliche Verbrückung über ein Hydroxidion stattfinden. Dies könnte ein Grund für die geringe Stabilität des Adduktes sein.

Michailidis [15] hat für die Stabilität der Addukte gegenüber weiteroxidation folgende Tendenz festgestellt: Die geringste Dissoziationsgeschwindigkeit tritt bei denjenigen oxigenierten Komplexen auf, welche die grösste positive Ladung auf dem Metallion tragen, die kleinste Ligandfeldstärke und geringe sterische Effekte, welche die Oxigenierung verhindern, besitzen.

Die Halbwertszeiten der Reaktion des Sauerstoffadduktes von $Co(DIEN)_2$ zum Kobalt(III)-Komplex wurde zu 18 Minuten bestimmt, also eine rasche Reaktion verglichen mit CoN_4-Systemen wie $Co(en)_2$, $Co(Histamin)_2$ [13] oder Co(IMEN) [27]. In letzteren wird über Wochen hinaus keine Weiterreaktion beobachtet. Der 1:2-Komplex von PEN verhält sich ähnlich wie $Co(DIEN)_2$.

Die untersuchten 1:1-Komplexe sind wohl etwas stabiler als die 2:1-Komplexe, erreichen aber niemals die Inertheit der oben erwähnten CoN_4-Systeme.

5.3.2. Zur Struktur der Sauerstoffaddukte

Das gesamte verfügbare Datenmaterial macht es sehr wahrscheinlich, dass sich bei den Komplexen mit mindestens zwei freien Koordinationsstellen doppelt verbrückte Partikeln (Fig. 17) ausbilden können (vgl. z.B. [13] [27][30]).

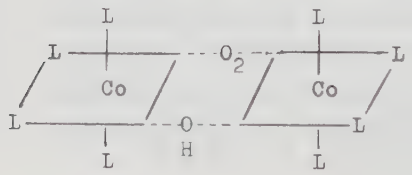


Fig. 17

Diese scheinen stabiler gegen Weiteroxidation zu sein als die nur über Sauerstoff verbrückten Addukte [27]. Vergleicht man die Stabilität der oxigenierten 1:1-Komplexe mit denjenigen der 2:1-Komplexe, so erwartet man, dass letztere weniger stabil gegen Weiteroxidation sind als erstere, denn diese sind nur über den Sauerstoff verbrückt, und die Dissoziation zu Kobalt(III)-Komplexen wird hauptsächlich dadurch begünstigt, dass die durch den austretenden Sauerstoff freiwerdende Koordinationsstelle durch den sechsten Stickstoff wieder besetzt werden kann.
Dass diese Annahme stimmt, geht aus obiger Tabelle hervor (S. 86), wobei PEN das hervorragende Beispiel ist.

Die oxigenierten 1:1-Komplexe können unter Freisetzung von H_2O_2 zu einem μ-Hydroxo-dikobalt(III)-Komplex oxidiert werden. Dieser binukleare Kobalt(III)-Komplex reagiert dann langsam weiter zum Endprodukt. Dies könnte auch ein Grund dafür sein, dass durch Ligandaustausch mit Trinatrium-tricarbonato-kobaltat nicht dieselben Endprodukte erhalten wurden wie durch Autoxidation.

Findet man als Oxidationsprodukte von 1:1-Komplexen mit mindestens zwei freien Koordinationsstellen Hydroxo-verbrückte Kobalt(III)-Komplexe, so ist die Wahrscheinlichkeit sehr gross, dass diese Hydroxobrücke auch schon im Addukt ausgebildet war, besonders wenn aus kinetischen Resultaten eine solche postuliert werden kann.

5.3.3. Reversibilität

Ausser bei DIEN konnte bei keinem der untersuchten Systeme nach der Oxigenierung wieder Sauerstoff freigesetzt werden.
Besonders bemerkenswert ist dies im Falle des 1:1-Komplexes von PEN: $CoPENOHO_2CoPEN$ kann bis 30 Minuten stabil gegen Weiteroxidation sein.

Da nun EDTA oder Säure vor dem Erreichen des Endspektrums, welches das Vorliegen von Kobalt(III)-Komplexen anzeigt, zugegeben wurde, muss ein Zwischenprodukt vorliegen, aus welchem sich kein Sauerstoff mehr freisetzen lässt.
Dieses Zwischenprodukt kann ein gegen Dissoziation in Ausgangsprodukte stabiles Sauerstoffaddukt sein, in welchem infolge der starken Donorwirkung der Pyridinringe der Sauerstoff irreversibel gebunden ist (vgl. Strukturvorschlag von Bayer, S.4). Man kann die Stabilität dieses Adduktes auch mit der Regel von Jørgensen [9] erklären, wonach ein Komplex umso stabiler ist, je ähnlicher sich die Liganden sind. Molekularer Sauerstoff und Pyridin sind insofern vergleichbar, da beiden sowohl σ-Donor- wie auch π-Akzeptor-Eigenschaften zugeschrieben werden.

Völlige Reversibilität findet man bei den schon erwähnten Komplexen wie z.B. $Co(en)_2$, Co(IMEN), $Co(Histamin)_2$, Co(TRIEN). Ebenfalls völlig reversibel sind oxigenierte Komplexe von Aminosäuren und Peptiden wie z.B. Glycylglycin und Histidin [15].

6. ZUSAMMENFASSUNG

Im Vergleich zu DIEN konnte festgestellt werden, dass die untersuchten Liganden, welche alle einen oder zwei Pyridinringe enthalten, die Reaktionsgeschwindigkeit der Komplexe mit Sauerstoff stark herabsetzen. Diese Abnahme geht parallel mit der Abnahme der Basizität der Liganden.

Obwohl in allen Fällen ein Sauerstoffaddukt in fassbaren Mengen ausgebildet wird, lässt sich nur bei DIEN daraus wieder Sauerstoff freisetzen.

Erstaunlich ist die Verschiedenheit der Reaktivität der untersuchten Komplexe gegenüber Sauerstoff, obwohl sich die Liganden sehr ähnlich sind. Wohl lässt sich ihr Verhalten in ein einheitliches Schema einordnen, doch zeigen sie jeweils nur einen Teil der aus dem Schema zu erwartenden Reaktionen.

Zwei Beispiele mögen dies verdeutlichen: So findet man nur bei PEN, dass die Reaktionsordnung von CoL_2 bei grösseren Konzentrationen kleiner als zwei wird.
Nur bei APEN findet man eine quadratische pH-Abhängigkeit bei hohem pH, obwohl APA die grössere Hydrolysentendenz zeigt.
Offensichtlich spielt die Geometrie der Umgebung ebenfalls eine grosse Rolle für die Reaktivität der Komplexe, und es ist nicht nur die Art und die Zahl der unmittelbar an das Zentralatom gebundenen Liganden allein dafür verantwortlich.

7. LITERATURVERZEICHNIS

[1] E.Fremy, Ann. Chim. Phys., (3),25,257 (1852)

[2] G.Vortmann, Monatsh., 6,404 (1885)

[3] A.Werner und Mylius, Z. Anorg. Chem., 16,245 (1898)

[4] L.H.Vogt, H.M.Faigenbaum, S.E.Wiberly, Chem. Rev. 63,269 (1963)

[5] R.F.Stewart, [illegible], J.J.[illegible]ustian, U.S. Bureau Mines Inform. Circ. No. 7906 (1959)

[6] E.Bayer, P.Schretzmann, Structure and Bonding, 2,192 (1967) und darin zitierte Originalarbeiten

[7] R.G.Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 85,3533 (1963)

[8] C.K.Jørgensen, Z. naturwiss. med. Grundlagenforschung, 2,248 (1965)

[9] C.K.Jørgensen, Inorg. Chem., 3,1201 (1964)

[10] H.Przyworska-Boniecka, Roczniki Chem., 39,1377 (1965)

[11] L.Graf und S.Fallab, Experientia, XX,46 (1964)

[12] E.Frieden et al. in: T.E.King, H.S.Mason und M.Morrison, Oxidases and Related Redox Systems, S.257, J. Wiley Inc., New York 1965

[13] F.Miller, J.Simplicio, R.G.Wilkins, J. Amer. Chem. Soc., 91, 1962 (1969)

[14] P.Donatsch, K.H.Gerber, A.Zuberbühler, S.Fallab, Helv. Chim. Acta, 53,262 (1970)

[15] S.Michailidis, R.B.Martin, J. Amer. Chem. Soc., 91, 4684 (1969)

[16] D.J.Morris, R.B.Martin, J. Amer. Chem. Soc. 1971 (im Druck)

[17] J.Simplicio, R.G.Wilkins, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6092 (1967)

[18] F.Miller, R.G.Wilkins, J. Amer. Chem. Soc. 92,2687 (1970)

[19] R.Caraco, Dissertation, Basel (1971)
[20] J.Simplicio, R.G.Wilkins, J. Amer. Chem. Soc., 91,1326 (1969)
[21] M.Mori, J.A.Weil, J. Amer. Chem. Soc. 89,3732 (1967)
[22] O.Bekaroglu, S.Fallab, Helv. Chim. Acta, 46,2120 (1963)
[23] A.A.Vlcek, Trans. Far. Soc., 56,1137 (1960)
[24] N.G.Vannerberg, Acta Cryst., 18,449 (1965)
[25] W.P.Schäfer, R.E.Marsh, Acta Cryst., 21,735 (1966)
[26] A.Haim, W.K.Wilmarth, J. Amer. Chem. Soc., 83,509 (1961)
[27] A.Zuberbühler, Th.Kaden, A.Köchlin, Helv. Chim. Acta, (1971) (im Druck)
[28] R.H.Bailes, M.Calvin, J. Amer. Chem. Soc., 69,1886 (1947)
[29] Biniecki, Kabzinska, Ann. Pharm. Franc., 22,685 (1964)
[30] H.Mäcke, Dissertation, Basel (1971)
[31] E.Hoyer, Chem. Ber., 93,2475 (1960)
[32] E.Profft et al., Rev. Chem., 7,412 (1962)
[33] Brady et al., J. Org. Chem., 26,4757 (1961)
[34] H.F.Bauer, W.C.Drinkhard, J. Amer. Chem. Soc., 82, 503 (1960)
[35] Th.Kaden, A.Zuberbühler, Talanta, 18,61 (1971)
[36] Martell ed. "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", The Chemical Society, London (1964), Special Publication No. 17
[37] J.Prue, G.Schwarzenbach, Helv. Chim. Acta, 33,985 (1950)
[38] L.C.Clark, Trans. Amer. Soc. artificial internal Organs, 2,41 (1956)
[39] S.Fallab, Chimia, 21,538 (1967)
[40] H.Schudel, Dissertation, Basel (1971)

8. CURRICULUM VITAE

Ich, Karl-Heinz Gerber, wurde am 17. April 1944 als Sohn des Kaufmannes Karl Gerber und seiner Frau, geb. Gärtner, in Niederlenz (Kt. Aargau) geboren. Dort besuchte ich von 1951 bis 1956 die Primarschule, danach 3 Jahre lang die Bezirksschule in Lenzburg.

Im Jahre 1959 wechselten wir den Wohnsitz von Niederlenz nach Basel, wo ich 5 Jahre lang ins Realgymnasium ging. 1963 bestand ich die Matura (Typus B) und immatrikulierte mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, wo ich mein Studium mit Chemie als Hauptfach begann.

In den folgenden Jahren bestand ich die verschiedenen Prüfungen:

1964 das 1. Vordiplomexamen mit den Fächern Mathematik, anorganische und organische Chemie,

1965 das 2. Vordiplomexamen mit Physik und Zoologie,

1967 das Diplomexamen mit anorganischer, organischer und physikalischer Chemie.

Im Frühjahr 1968 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S.Fallab mit meiner Dissertation. Ihm und Herrn PD Dr. A.Zuberbühler möchte ich für die Aufmerksamkeit danken, die sie mir und meiner Arbeit schenkten. Herrn Dr. B.Prijs bin ich dankbar für die sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes.

Ferner danke ich folgenden Herren Dozenten, deren Vorlesungen und Praktika ich im Laufe meiner Ausbildung besuchte: H.Balli, M.Brenner, P.Buchner, H.Erlenmeyer, F.Gerson, C.Grob, E.Heilbronner, P.Huber, Th.Kaden, P.Leepin, E.Miescher, H.Nüesch, A.Portmann, P.Scherrer, P.Schiess, G.Schwarz, H.G.Seiler, H.Sigel, C.Tamm, M.Thürkauf, R.Wizinger .